

**Über den Zustand von Alanen und Alanaten
in etherischen Lösungen:**

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung

Disbui. München
1989

Peter Klaus Rahm

1942 New York: Alfred A. Knopf

in *Anthropology and Language*

Edin N. H. (1942) *Anthropology and Language*

London

1942

London: George Allen and Unwin

1942

London: George Allen and Unwin

1942

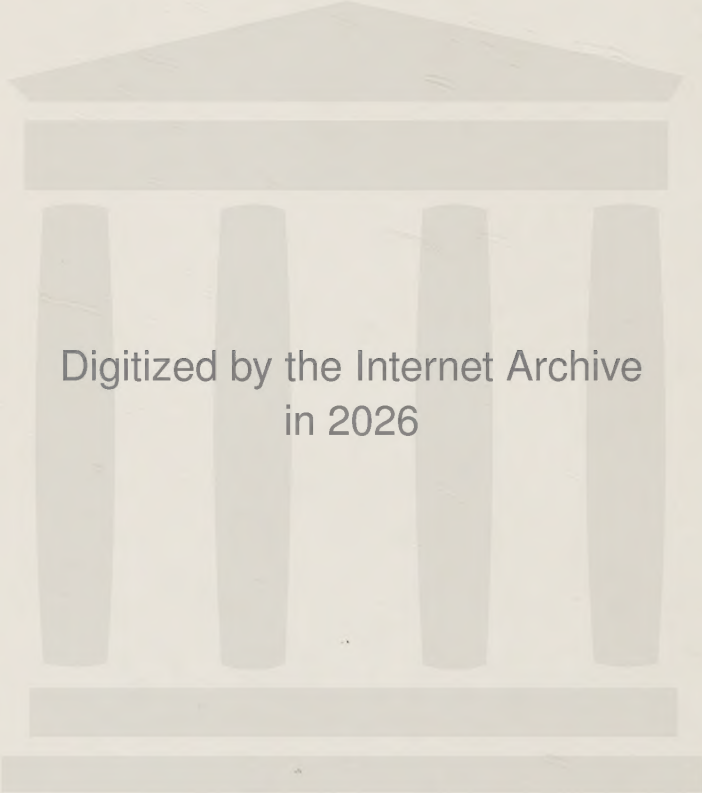
London

London: George Allen and Unwin

London: George Allen and Unwin

London: George Allen and Unwin

London: George Allen and Unwin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554801_0002

Über den Zustand von Alanen und Alanaten

in etherischen Lösungen:

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt von

Peter Klaus Rahm

aus Wilhelmshaven

Dezember 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.1989

Für Brigitte
und
unsere Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1987 bis August 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine großzügige Unterstützung.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danken möchte ich hierbei:

- Frll. S. Korz, die mit großem Engagement und experimentellem Geschick wesentlich zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit beigetragen hat;
- allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima und deren Bereitschaft zur Zusammenarbeit, insbesondere Herrn E. Mayer für anregende und hilfreiche Diskussion;
- Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Herrn St. Böck und Herrn G. Linti für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen;
- Herrn E. Striedl für die Einführung in das "ChemText" Programm;
- Frau B. Böck für das Korrekturlesen der Arbeit;
- allen Angestellten der analytischen und spektroskopischen Abteilungen für die Durchführung der Analysen und Messungen;
- den Herren H. Lenke und R. Klinger für die Durchführung der glastechnischen Arbeiten;

Inhaltsverzeichnis:

Einleitung und Aufgabenstellung	1
Beschreibung der Ergebnisse	5
1 Lösungen von Halogenalkanen in verschiedenen Ethern	5
1.1 Einleitung	5
1.2 Chloralane in THF, Monoglyme und Diglyme	7
1.2.1 Monochloralan	7
1.2.2 Dichloralan	11
1.3 Bromalane in THF, Monoglyme und Diglyme	16
1.3.1 Monobromalan	16
1.3.2 Dibromalan	19
1.4 Iodalane in THF und Diglyme	24
1.4.1 Monoiodalan	24
1.4.2 Diiodalan	26
1.5 Bromchloralan in THF und Diglyme	27
2. Bildung und Disproportionierung von Halogen- alkanaten in THF und in Diglyme	32
2.1 Einleitung	32
2.2 Umsetzung von AlH_3 mit Halogeniden	33
2.2.1 Umsetzung mit Chloriden	33
2.2.2 Umsetzung mit Bromiden	40
2.2.3 Umsetzung mit Lithiumiodid	43
2.3 Umsetzung von Chloralkanen mit Lithiumchlorid	44
2.3.1 Umsetzung von Monochloralan mit Lithiumchlorid	44
2.3.2 Umsetzung von Dichloralan mit Lithiumchlorid	46
2.4 Umsetzung von Bromalkanen mit Lithiumbromid	49



2.4.1	Umsetzung von Monobromalan mit Lithiumbromid	49
2.4.2	Umsetzung von Dibromalan mit Lithiumbromid	51
3.	Reaktion von LiAlH_4 mit ein- und mehrwertigen Alkoholen	55
3.1	Einleitung	55
3.2	Reaktion von LiAlH_4 mit Aminoalkoholen	56
3.3	Reaktion von LiAlH_4 mit 2-wertigen Alkoholen und Amindiolen	64
3.3.1	Umsetzung mit Diolen	64
3.3.2	Umsetzung mit Amindiolen	68
3.4	Umsetzung mit Di- und Triethanolamin	71
3.5	Reaktion mit Alkylaminoalkoholen	73
4.	Reaktionen von LiAlH_4 mit Dialkylaminen	77
4.1	Einleitung	77
4.2	Röntgenstruktur von $\text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4 \cdot 2\text{THF}$	77
4.3	Röntgenstruktur von $\text{LiAlH}(\text{NEt}_2)_3$	81
4.4	Umsetzung von LiAlH_4 mit Dialkylaminen	85
5.	Reaktion von LiAlH_4 mit Diaminen und die stereoselektive Reduktion von Ketonen	89
5.1	Einleitung	89
5.2	Umsetzung von LiAlH_4 mit Diaminen	89
5.2.1	Umsetzung von LiAlH_4 mit N,N'-disubstituierten Derivaten des Ethylendiamins	89
5.2.2	Umsetzung von LiAlH_4 mit Derivaten von cyclischen 1,2-Diaminen	96
5.3	Umsetzung von cyclischen Aminoalanaten mit Alkoholen	99
5.4	Stereoselektive Reduktion von Ketonen mit Alkoxydiaminoalanaten	109

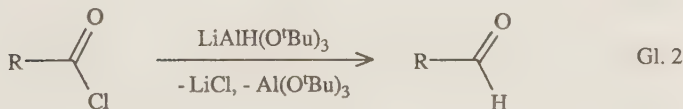
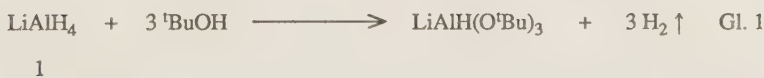
Experimenteller Teil	112
Versuche zu Kapitel 1	116
Versuche zu Kapitel 2	135
Versuche zu Kapitel 3	152
Versuche zu Kapitel 4	168
Versuche zu Kapitel 5	171
Zusammenfassung	189
Literaturverzeichnis	193

Verwendete Abkürzungen:

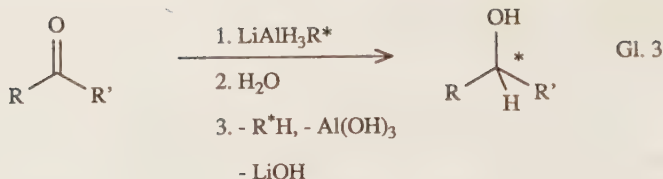
Me	Methyl
Et	Ethyl
iPr	iso-Propyl
tBu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
R	Alkyl, Aryl
Monoglyme	Dimethoxyethan
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
LM	Lösungsmittel
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} Torr)
min	Minute
h	Stunde
d	Tag
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qu	Quintett
sept	Septett
m	Multiplett
J	Kopplungskonstante
IR	Infrarotspektrum
NMR	Kernresonanzspektrum
ee	Enantiomerenüberschuß
$[\alpha]_D$	Drehwert des linear polarisierten Lichtes bei 589 nm
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
Zers.	Zersetzungspunkt

Einleitung und Aufgabenstellung

Lithiumtetrahydridoaluminat, 1, ist seit seiner Entdeckung durch Finhold, Bond und Schlesinger¹⁾ im Jahre 1947 zu einem der wichtigsten Reduktionsmittel in der anorganischen, mehr noch in der organischen Chemie geworden. Industriell findet es besonders in der Synthese hochwertiger pharmazeutischer Produkte Verwendung. Dabei lassen sich nahezu alle funktionellen Gruppen in meist sehr guten Ausbeuten reduzieren²⁾. Auch die Reduktion wenig anspruchsvoller C-C-Doppelbindungen und C-C-Dreifachbindungen zum entsprechenden Hydrierungsprodukt³⁾ bzw. Bromolefin⁴⁾ ist möglich. Treten in einem Molekül mehrere funktionelle Gruppen auf, so werden diese durch 1 in der Regel alle reduziert. Deshalb ist es erforderlich, die Reduktionskraft des Alanats herabzusetzen. Dies gelang z. B. H. C. Brown⁵⁾ durch Umsetzung von 1 mit 3 Mol ^tBuOH. Das resultierende Hydrid LiAlH(O^tBu)₃ reduzierte dann Säurechloride nur noch bis zur Aldehydstufe.



Will man nicht nur selektiv reduzieren, sondern auch noch stereoselektiv, so ist es notwendig, daß man einen optisch aktiven Liganden (z.B. Alkohol oder Amin) mit dem Alanat zur Reaktion bringt, der die chirale Information auf das zu reduzierende Agens überträgt.



Hierbei resultiert kein 100 prozentiger Enantiomerenüberschuß (ee). Der Frage, warum das so ist, kann man durch Aufklärung der in Lösung vorliegenden Teilchen nachgehen.

Für die Untersuchung von Hydridoaluminaten in Lösung eignen sich die Schwingungsspektroskopie oder elektrochemische Methoden. Allerdings ist die Interpretation der gewonnenen Ergebnisse selten einfach und eindeutig. Ferner kommt der NMR-Spektroskopie eine immer größere Rolle zu. Eine sinnvolle Anwendung ist für die meisten Kerne erst seit Einführung der PFT-NMR-Technik möglich. Eine Auflösung von Signalen großer Halbhöhenbreiten erlauben jedoch erst Geräte hoher Feldstärke. Die Halbhöhenbreite hängt dabei von der Symmetrie um den Aluminiumkern, von den Substituenten am Aluminium, von Austauschprozessen der Substituenten und von der Viskosität der Lösung ab.

Untersucht man Lösungen von Hydriden des Aluminiums, dann spielt die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie als analytische Methode eine zentrale Rolle. Der ^{27}Al -Kern besitzt eine natürliche Häufigkeit von 100 % und eine gegenüber ^{13}C 1170 mal größere Empfindlichkeit⁶⁾, ein entscheidender Vorteil für die Messungen bei geringen Konzentrationen. Über die Möglichkeiten, die die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie von Aluminiumverbindungen in Lösung eröffnen, sei auf J. W. Akitt⁷⁾, J. J. Delpuech⁸⁾ und auf J. Mason⁹⁾ verwiesen.

Die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie erlaubt es, den Lösungszustand von Aluminiumhydriden zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit sollte der Lösungszustand der Halogenalane NMR-spektroskopisch untersucht werden. Dabei galt es zu erforschen, ob dabei Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Halogenalanen $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n$ auftreten und diese sowohl von der Konzentration, der

Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflußt werden.



Besonderes Augenmerk sollte dabei auf eine Lithiumchlorid freie Darstellung des AlH_3 gelegt werden, da Lithiumchlorid mit Chloralanen Komplexe $\text{LiAlH}_{4-n}\text{Cl}_n$ bilden kann¹⁰⁾ und damit Hydridübertragungsreaktionen gemäß der Gl. 5 begünstigt werden¹¹⁾.



Dies könnte auch die Einstellung von Gleichgewichten nach Gl. 4 beeinflussen. Im Fall stöchiometrischer Verhältnisse würde eine Reaktion von Lithiumhalogenid mit den Halogenalanen zu den Halogenalanaten gem. Gl. 7 führen.



Wie oben erwähnt, ist unsere Kenntnis über den Lösungszustand verschieden substituierter Alanate äußerst gering. Bekannt sind lediglich Alkoxy-¹²⁾ sowie Dialkylamino-Gruppen¹³⁾ substituierte Alanate, wobei sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen allen Spezies $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ bzw. $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$ einstellt, das vom sterischen Anspruch des Substituenten abhängig ist. Stereoselektive Reduktionen mit chiralen Substituenten R^* in Komplexhydriden $\text{LiAlH}_{4-n}\text{R}^*_n$ sind in großer Zahl durchgeführt worden (zusammenfassende Literatur¹⁴⁾), die optischen Ausbeuten schwankten von wenigen Prozent¹⁵⁾ bis zu 100 % ee¹⁶⁾. Da über den Lösungszustand dieser Reagenzien bislang keine Untersuchungen vorliegen, sollte mit verschiedenen Aminoalkoholen (auch 2-wertige) modifiziertes Alanat untersucht werden, da bei diesen die Möglichkeit besteht, daß Hydridübertragungsreaktionen durch

Koordination des Lithiums an den Stickstoff verlangsamt werden und man somit die chirale Information, die ein optisch aktiver Alkoxy-Substituent bereitstellt, auf die zu reduzierende Spezies übertragen wird.

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen sollte ein neuer chiraler Ligand ausgesucht werden, wobei die resultierende Verbindung $\text{LiAlH}_2(\text{XY})$ in Lösung (THF) als definierte Verbindung vorliegt. Dabei wurde erwartet, daß unter dieser Gegebenheit ein hoher Enantiomerenüberschuß resultiert.

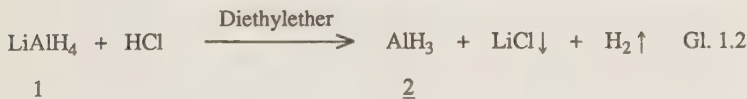
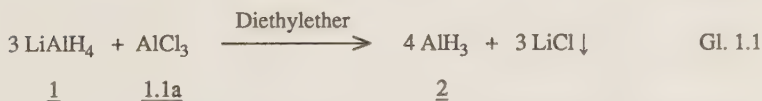
Beschreibung der Ergebnisse

1. Lösungen von Halogenalkanen in verschiedenen Ethern

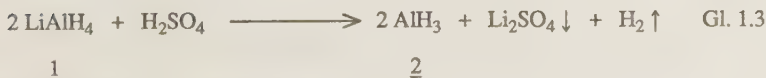
1.1 Einleitung

Seit der erstmaligen Darstellung von AlH_3 durch Stecher und Wiberg¹⁾ war dieses Hydrid des Aluminiums Gegenstand zahlreicher Untersuchungen²⁾. Auch ^{27}Al -NMR-spektroskopische Studien an AlH_3 in verschiedenen Ethern sind durchgeführt worden³⁾. Das solvensfreie, polymere AlH_3 lässt sich durch Donormoleküle, wie THF^{2a)} oder Trimethylamin^{2b)}, als monomere Spezies stabilisieren.

AlH_3 wird in der Regel durch Umsetzung von LiAlH_4 mit AlCl_3 oder HCl in Diethylether dargestellt⁴⁾, da das LiCl darin schwer löslich ist. Aus Diethylether fällt das polymere AlH_3 aus, während es in THF auch bei RT in Lösung bleibt.



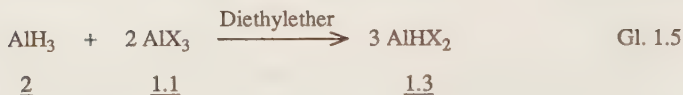
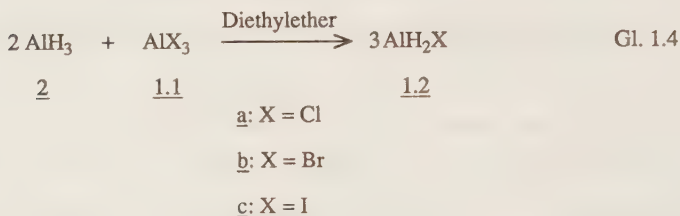
Eine bessere Methode AlH_3 herzustellen, ist die Umsetzung von LiAlH_4 mit 100 prozentiger H_2SO_4 ⁵⁾ in Diethylether oder THF, da man hierbei zu halogenidfreien Lösungen kommt.



Da die Lösungen des AlH_3 in verschiedenen Ethern bei RT instabil sind⁵⁾

(die Zersetzungsrates liegt in THF bei etwa 2 % in 3 d), ist durch die Einföhrung eines Halogensubstituenten eine Stabilisierung zu erwarten.

Bereits im Jahre 1951 stellten E. Wiberg und M. Schmidt⁶⁾ Halogenalane durch Komproportionierung von AlH_3 mit den entsprechenden Aluminiumhalogeniden in Diethylether dar.



Aus einer Lösung von AlH_2Br in Diethylether schied sich unter Disproportionierung in AlH_3 und AlHBr_2 langsam polymerer Aluminiumwasserstoff ab, was sich beim Isolieren noch verstärkte. Bei der Umsetzung von AlH_3 mit AlCl_3 nach Gl. 1.4 erhielten sie eine Additionsverbindung $\text{AlH}_2\text{Cl} \times \text{AlHCl}_2$ neben polymerem Aluminiumwasserstoff. Aus den etherischen Lösungen ließen sich die Dihalogenalane und AlH_2I als feste bzw. flüssige Diethylether-Solvate isolieren, wobei das AlH_2I beim Destillieren in AlH_3 und AlHI_2 disproportioniert, während die Dihalogenalane unzersetzt destillieren. Der Befund, daß AlH_2Cl und AlH_2Br beim Isolieren in AlH_3 und $\text{AlHCl}_2 \times \text{AlH}_2\text{Cl}$ bzw. AlHBr_2 disproportioniert, wirft die Frage auf, in welcher Form die Halogenalane in Lösung vorliegen, und auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt.

Moll⁷⁾ hatte bereits Chloralane ^{27}Al -NMR-spektroskopisch in verschiedenen Ethern untersucht, jedoch stellte er sie aus 1 und 1.1a in Diethylether in der entsprechenden Stöchiometrie dar. Damit war vollständige Abwesenheit von LiCl in der Lösung nicht gewährleistet, denn 2 föhrt mit LiCl zur Bildung des Chloralanats LiAlH_3Cl , wie es Ashby in Ether⁸⁾ und THF⁹⁾ nachgewiesen hat. Da

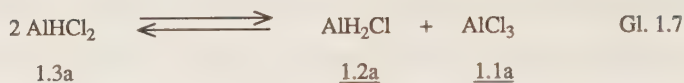
die Umsetzung von LiAlH_4 mit AlCl_3 wegen der Bildung von LiAlH_3Cl bzw. $\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$ nicht reproduzierbar war, und zum anderen die Qualität der ^{27}Al -NMR-Spektren der Chloralane zu wünschen übrig ließ, sollten die ^{27}Al -NMR-Spektren der Halogenalane aufgenommen werden. Dabei war besonderes Augenmerk auf die Bearbeitung des FID's zu legen, da sonst sehr schmale Signale neben den sehr breiten verschwinden.

1.2 Chloralane in Tetrahydrofuran, Monoglyme und Diglyme

1.2.1 Monochloralan

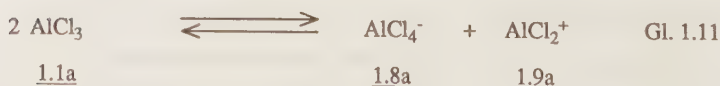
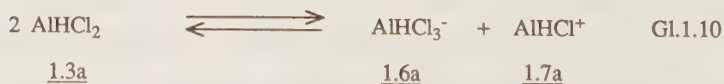
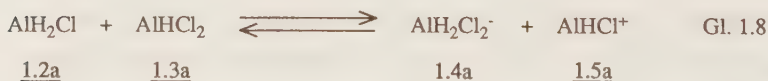
Um das Lösungsverhalten des Monochloralans ^{27}Al -NMR-spektroskopisch studieren zu können, wird es gem. Gl. 1.4 in THF dargestellt. Da sich sowohl 2 als auch AlCl_3 in THF sehr gut lösen, wurde diese Methode denen von E. Wiberg⁶⁾ und D. L. Schmid⁷⁾ in Ether vorgezogen. Aus einer Lösung in THF kristallisiert 1.2a mit 2 THF aus. Für die Darstellung von 2 in THF wurde die Methode gemäß Gl. 1.3 gewählt, da nur sie die Garantie für eine halogenidfreie AlH_3 -Lösung gibt. Somit ist das Auftreten von Chloralanaten, die bei der Dissoziation des Chloralans möglich sind, nur auf diese zurückzuführen.

Löst man 1.2a in THF auf, so zeigt das ^{27}Al -NMR-Spektrum nur ein sehr breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 84$ ppm, mit einer Schulter bei etwa 111 ppm (Abb. 1.1). Es liegen somit mindestens zwei Spezies in Lösung vor. Aufgrund der Breite der Signale müssen Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Alan-Spezies vorliegen. Daß dabei auch die Endglieder 2 und 1.1a (Gl. 1.6, 1.7) in der Reihe der Alane mit beteiligt sind, läßt sich an dem sehr breiten Signalfuß erkennen ($\delta^{27}\text{Al}$ von 2: 105 ppm^{3b)}, $\delta^{27}\text{Al}$ von 1.1a: 64 ppm¹¹⁾). (Die ungeladenen Alane sind stets pentakoordiniert, z. B. $\text{AlH}_2\text{Cl} \times 2\text{THF}$; die Kationen sind stets hexakoordiniert, z. B. $[\text{AlCl}_2 \times 2\text{Monoglyme}]^+$. Die Lösungsmittelmoleküle wurden in den Gleichungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.)



Dies steht mit den von Wiberg und Schmidt⁶⁾ gefundenen Ergebnissen in Einklang, wonach sich aus einer etherischen Lösung von AlH_2Cl rasch polymeres AlH_3 abscheidet.

Da der Hydridwasserstoff in 1.2a basischer ist, als in 1.3a, sollte ein Hydridaustausch wahrscheinlicher als ein Chloraustausch sein. Andererseits sind sowohl 1.1a als auch 1.3a stärkere Lewissäuren als 1.2a, somit wäre eine Hydridübertragung denkbar, die dann zu kationischen und anionischen Verbindungen führt. Aber auch eine Dissoziation von 1.1a und 1.3a (Gl. 1.10, 1.11) kann nicht ausgeschlossen werden.



Somit läßt sich die Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} = 110$ ppm 1.6a zuordnen. Im Gegensatz zu AlCl_3 , 1.1a, in $\text{THF}^{11)}$ lassen sich keine kationischen Spezies, wie 1.9a, in Lösung erkennen. Aber auch ein Tetrachloroalanat, 1.8a, das als

anionische Spezies in der Regel häufig zu beobachten ist, beobachtet man im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht. Ein möglicher Grund besteht aber auch in der Überlagerung der Signale.

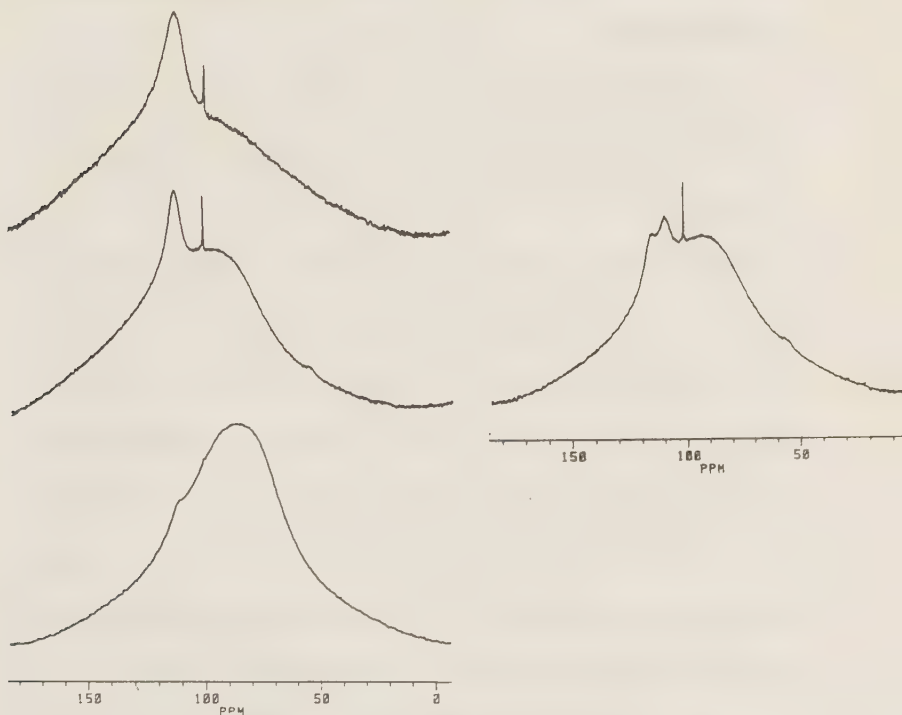


Abb. 1.1 ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.50 M Lösung von AlH_2Cl in THF, Monoglyme und Diglyme (von unten nach oben) links ^1H -entkoppelt, rechts AlH_2Cl in Monoglyme ^1H -gekoppelt

Verdünt man eine Lösung von 1.2a in THF, so sollte man, bedingt durch eine Verlangsamung bimolekularer Austauschprozesse, eine Aufschärfung der Signale erwarten. Zudem könnten nun weitere Signale von anderen Spezies auftreten, etwa 1.8a, die in konzentrierter Lösung von dem sehr breiten Signal überlagert sind. Die ^{27}Al -NMR-Spektren der verdünnteren Lösungen von 1.2a in THF zeigen jedoch keine Aufschärfung der Signale. Für die 0.031 M Lösung ergibt sich lediglich ein kleines Plateau bei $\delta^{27}\text{Al} = 75$ bis 89 ppm. Da die

$\delta^{27}\text{Al}$ -Verschiebungen mit zunehmenden Halogengehalt zu höherem Feld verschoben werden, ist das Signal bei 75 ppm 1.3a, und das bei 89 ppm 1.2a zuzuordnen. Dies ist ein Hinweis, daß zwischen 1.2a und 1.3a ein Gleichgewicht vorhanden sein muß.

NMR-Spektren von Quadrupolkernen zeigen eine von der Temperatur abhängige Halbhöhenbreite. Sie nimmt mit fallender Temperatur zu. Gleichzeitig können aber Gleichgewichtslagen durch die Temperaturemniedrigung verschoben werden.

Mißt man die ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.25 M Lösung von 1.2a in THF, so beobachtet man mit sinkender Temperatur eine Linienverbreiterung des Signals bei $\delta^{27}\text{Al} = 84$ ppm bis auf etwa 3800 Hz bei 225 K. Gleichzeitig hebt sich nun das Signal von 1.6a bei $\delta^{27}\text{Al} = 111$ ppm deutlich ab. Dabei ist die Verschiebung der Signalintensitäten wohl weniger auf eine Veränderung der Gleichgewichtslage zurückzuführen, als vielmehr auf die von der Art und der Symmetrie der Umgebung abhängigen Relaxationszeit.

Da die Gleichgewichtslage eines Systems sehr oft vom Lösungsmittel abhängt, stellt sich hier die Frage, ob durch Verwendung von Polyethern, wie Monoglyme und Diglyme, die ^{27}Al -NMR-Spektren eine Änderung erfahren.

Die Löslichkeit von 1.2a in Monoglyme ist relativ gut. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.50 M Lösung ist durch zwei verhältnismäßig scharfe Signale charakterisiert (vgl. Abb. 1.1 Mitte), die auf einem sehr breiten Signal "aufsitzen". Gegenüber der THF-Lösung ist das sehr breite Signal um $\Delta = 15$ ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies läßt sich dahingehend interpretieren, daß das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Alanen auf die Seite von 2 verschoben ist. Andererseits müßte hierbei aber auch 1.1a deutlich im Spektrum zu erkennen sein; die kleine Schulter bei etwa $\delta^{27}\text{Al} = 56$ ppm ist 1.1a zuzuordnen. Die zwei relativ scharfen Signale bei $\delta^{27}\text{Al} = 100.7$ ppm und 112.6 ppm stammen von 1.8a und 1.6a. Ersteres rührt von der Ionenpaarbildung her, das aus AlCl_3 entsteht (Gl. 1.11), wie sie in den Polyethern typisch ist¹¹⁾, letzteres läßt sich aufgrund seiner Aufspaltung im gekoppelten ^{27}Al -NMR-Spektrum zuordnen. Mit $^1J_{\text{AlH}} = 320$ Hz

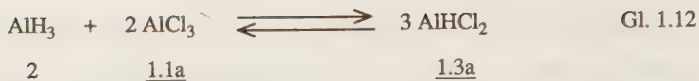
ist die Kopplungskonstante um fast 150 Hz größer als bei LiAlH_4 in verschiedenen Ethern¹²⁾. Standen in THF vorwiegend die Halogenalane miteinander im Gleichgewicht, so sind es in Monoglyme die Halogenalanate und das AlH_3 selbst, d. h. es findet eine stärkere Dissoziation statt. Die zu den Anionen gehörigen Kationen lassen sich im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht beobachten.

Der Trend zur Ionenpaarbildung nimmt in Diglyme weiter zu. Wieder erkennt man im ^{27}Al -NMR-Spektrum zwei Signale von 1.8a und 1.6a bei $\delta^{27}\text{Al} = 100.8$ und 113.4 ppm neben einem breiten Signal (Abb. 1.1 oben). Beobachtet man 1.1a in Monoglyme bereits bei einer 0.50 M Lösung, so erkennt man dieses in Diglyme als eine Schulter des Signals bei $\delta^{27}\text{Al} = 100$ ppm erst bei einer Konzentration von 0.125 M. Ansonsten verschiebt sich das Verhältnis von 1.8a zu 1.6a zugunsten von 1.8a mit zunehmender Verdünnung. Kationen, die aufgrund der vorhandenen Anionen in Lösung vorhanden sein müssen, sind jedoch wohl wegen großer Signalbreite (> 1000 Hz) und zu geringer Konzentration auch hier nicht zu beobachten. Auch dürfte der Grund in dem sehr breiten Signal bei 100 ppm liegen, da dessen Signalfuß bis an den für die $\text{AlH}_{2-n}\text{Cl}_n^+$ -Kationen erwarteten Verschiebungsbereich heranreicht. Da man im Gegensatz zu Monoglyme die Kopplungskonstante im gekoppelten ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht erkennen kann, müssen schnelle Hydrid-Halogenid-Übertragungen ablaufen.

Senkt man die Meßtemperatur der Lösung von AlH_2Cl in Diglyme ab, so beobachtet man für die 0.25 M Lösung eine Abnahme der Intensität der pentakoordinierten Verbindungen. Gleichzeitig erhöht sich die relative Intensität von 1.6a. Dies dürfte wiederum auf das Relaxationsverhalten der ^{27}Al -Kerne zurückzuführen sein.

1.2.2 Dichloralan

Auch das Dichloralan, 1.3a, läßt sich in THF aus AlH_3 , 2, und AlCl_3 , 1.1a, darstellen und fällt aus einer Lösung als Addukt mit 2 Mol THF aus.



Betrachtet man die ^{27}Al -NMR-Spektren bei zunehmender Verdünnung einer 1.3a-Lösung in THF (Abb. 1.2), so fallen zunächst die im Vergleich zum Monochloralan schlankeren Signale auf. Dies deutet darauf hin, daß hier die Austauschprozesse stark eingeschränkt sind. Dabei läßt sich das sehr scharfe Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 100.8$ ppm dem AlCl_4^- -Ion 1.8a zuordnen¹¹⁾. Wegen der geringen Halbhöhenbreite von 12 Hz sind Austauschprozesse wenig wahrscheinlich. Das Signal größter Intensität bei $\delta^{27}\text{Al} = 75$ ppm wird dem Dichloralan, 1.3a, zugeordnet. Da das Signal gegenüber dem Monochloralan um 1800 Hz schmaler und deutlich zu höherem Felde verschoben ist, liegt das Gleichgewicht auf der Seite des AlHCl_2 , 1.3a. Daneben erkennt man aber noch die Signale von AlCl_3 , 1.1a, ($\delta^{27}\text{Al} = 62.5$ ppm) und AlHCl_3 , 1.6a, ($\delta^{27}\text{Al} = 110$ ppm). Im Gegensatz zu AlHCl_2 zeigen die ^{27}Al -NMR-Spektren von 1.3a in THF eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Eine Aufschärfung der Signale als Folge der Verdünnung läßt sich für das AlHCl_2 , 1.3a, nicht beobachten, vielmehr verbreitern sie sich etwas. Verglichen mit dem Monochloralan, 1.2a, zeigt das Dichloralan, 1.3a, in THF eine deutlich geringere Tendenz gem. Gl. 1.7 zu disproportionieren.

Abb. 1.3 (links) zeigt die Effekte die sich aus der Erniedrigung der Meßtemperatur in den ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.40 M THF-Lösung ergeben. Dabei kann man eine deutliche Verschiebung der Verhältnisse erst ab einer Temperatur von 260 K beobachten. Wieder tritt eine Linienverbreiterung für 1.3a und 1.1a ein, bis man schließlich bei 230 K nur noch einen breiten Berg erkennen kann. Da die Halbhöhenbreite von 1.8a mit etwa 20 Hz über den ganzen untersuchten Temperaturbereich praktisch konstant bleibt, sind Austauschprozesse, sofern AlCl_4^- , 1.8a, daran beteiligt ist, auch bei tiefen Temperaturen immer langsamer als die NMR-Zeitskala.

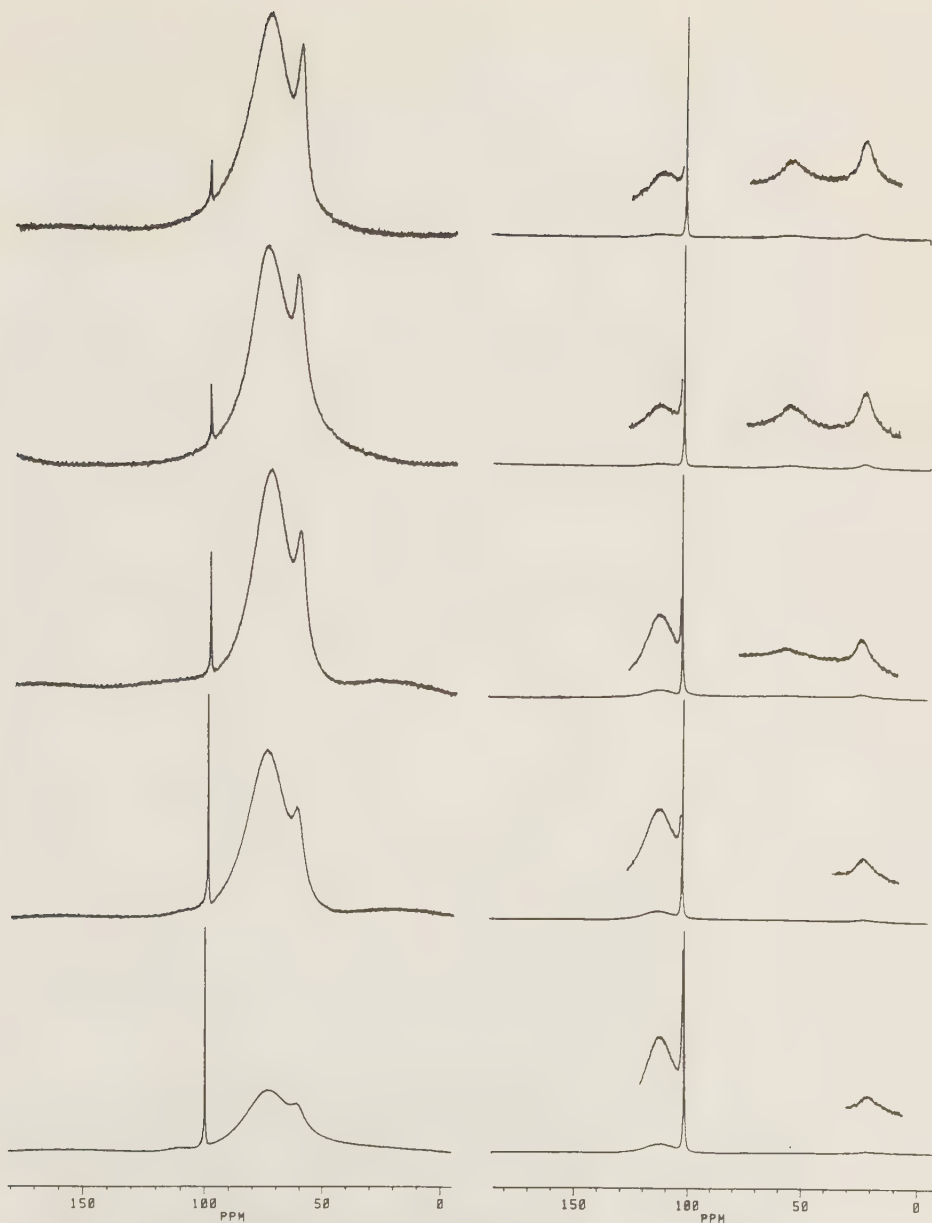


Abb. 1.2 ^{27}Al -NMR-Spektren einer Konzentrationsreihe von AlHCl_2 in THF (links) und in Diglyme (rechts). Konzentrationen: 0.80 M, 0.40 M, 0.20 M, 0.10 M, 0.05 M (von unten nach oben)

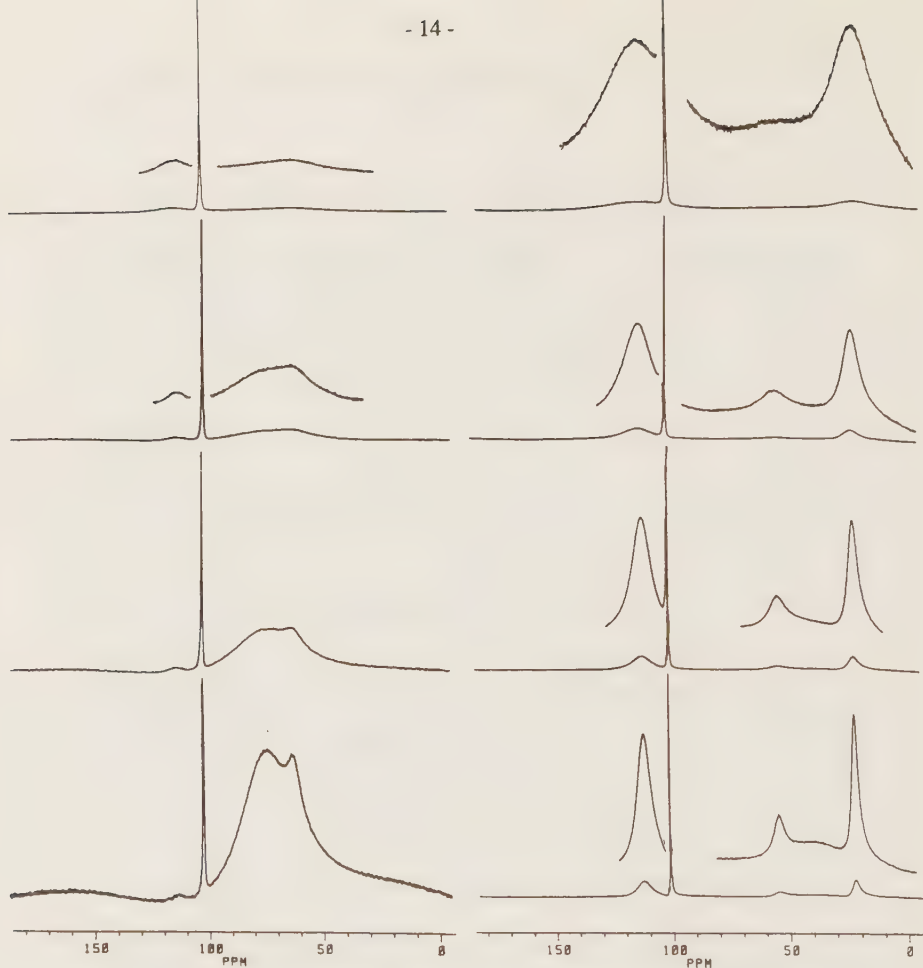


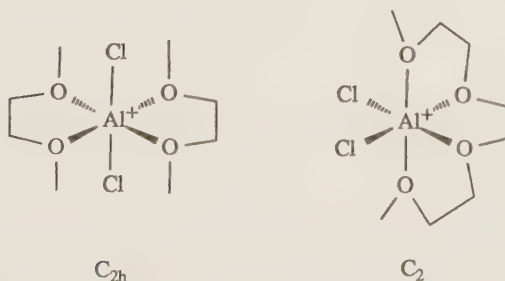
Abb. 1.3 ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.40 M Lösung von AlHCl_2 in THF (links) und in Monoglyme (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur

THF: 276 K, 260 K, 245 K, 230 K (von unten nach oben)

Monoglyme: 298 K, 273 K, 253 K, 233 K (von unten nach oben)

Wechselt man das Lösungsmittel zu Monoglyme, so zeichnet sich das ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.50 M Lösung (vgl. Abb. 1.3 rechts unten) durch 4 Signale aus. Neben den 3 Signalen von 1.1a, 1.8a und 1.6a ($\delta^{27}\text{Al} = 54.6, 100.9$ und 112.2 ppm), wie man sie auch in THF beobachtet, läßt sich nun auch das

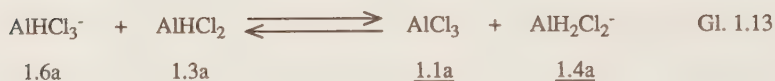
Kation 1.9a erkennen, das sich aus AlCl_3 gem. Gl. 1.11 bilden kann. Daß es sich dabei um das Kation 1.9a handelt, läßt sich durch einen Vergleich mit dem System $\text{AlCl}_3/\text{Monoglyme}$ belegen¹¹⁾. Gegenüber den Kationen cis- und trans- $\text{AlCl}_2^+(\text{NCMe})_4$, wie sie Wehrli¹³⁾ in einer Lösung von AlCl_3 in MeCN beobachtete, sind die Resonanzen um über 30 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auffallend ist, daß solvatisiertes Dichloralan, 1.3a, im Gegensatz zu THF-Lösungen, in Monoglyme nicht zu beobachten ist. Betrachtet man dies unter dem Aspekt, daß die Polyether die Ionenpaarbildung begünstigen, so wird auch der gegenüber THF erhöhte Anteil von 1.6a verständlich. Mit sinkender Temperatur nimmt wiederum der Anteil von AlCl_3 gegenüber den ionischen Spezies rascher ab (vgl. Abb. 1.3 rechts). Aufgrund der Tatsache, daß selbst bei 230 K das Signal des AlCl_2^+ -Kations noch zu sehen ist, dürfte es sich um die trans-Chlor-Verbindung handeln, da die Symmetrie der cis-Chlor-Verbindung geringer ist, der Feldgradient daher größer ist, und sich damit die Relaxationszeit stark reduziert.



1.9a

Wählt man das nächst höhere Homologe des Monoglymes, das Diglyme, als Lösungsmittel, so sollte die Ionenpaarbildung noch ausgeprägter werden. Daß dem so, ist zeigen die konzentrationsabhängigen ^{27}Al -NMR-Spektren von 1.3a in Diglyme (Abb. 1.2 rechts). Vergleicht man die Spektren von Lösungen in Monoglyme mit denen des Diglymes bei etwa gleicher Konzentration, so ist im Falle von Diglyme als Lösungsmittel solvatisiertes AlCl_3 erst ab einer 0.20 M Lösung beobachtbar. Einhergehend mit der Zunahme von 1.1a ist eine Abnahme

der Konzentration von AlHCl_3^- , 1.6a, verbunden. Ein Hinweis, daß 1.6a in Austauschprozesse involviert ist, geht aus der nicht aufgelösten $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung im gekoppelten ^{27}Al -NMR-Spektrum hervor. Da das Verhältnis von 1.8a zu 1.9a (AlCl_2^+) im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ist, könnte die hydridische Spezies 1.4a nach Gl. 1.13 entstehen, die analog dem Dichloralan, 1.3a, wegen zu großer Linienbreite meßtechnisch nicht erfaßbar ist.



Bei einer Absenkung der Temperatur auf 243 K entzieht sich bei der 0.20 M Lösung AlCl_3 der Messung. Auch das Signal des Kations 1.9a wird sehr breit, ein Hinweis auf dessen mögliche cis-Konfiguration, da die ^{27}Al -NMR-Signale von unsymmetrisch substituierten Verbindungen mit sinkender Temperatur breitere Signale liefern.

1.3 Bromalane in Tetrahydrofuran, Monoglyme und Diglyme

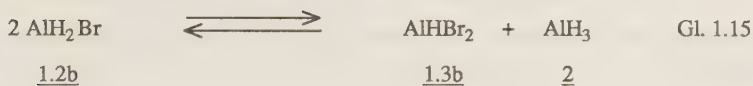
1.3.1 Monobromalan

Monobromalan, 1.2b, erhält man wie das Monochloralan, 1.2a, aus Aluminiumwasserstoff, 2, und AlBr_3 , 1.1b, in THF gemäß Gl. 1.14.



Die ^{27}Al -NMR-Signale der 1.2b-Lösung (Abb. 1.4) in THF zeigen, wie die des " AlH_2Cl ", ein sehr breites Signal mit gleicher chemischer Verschiebung und gleicher Halbhöhenbreite. Einen minimalen Verdünnungseffekt erkennt man

darán, daß das Hauptsignal bei $\delta^{27}\text{Al} = 85$ ppm nur eine Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} \approx 73$ ppm erhält, die 1.3b zugeordnet wird. Demnach stehen auch in der THF-Lösung von Monobromalan, 1.2a, die Alane 1.3b und 2 mit im Gleichgewicht.



Beobachtete man beim Chloralan das Auftreten des Ions AlHCl_3^- , 1.6a, so findet man im Falle des Bromalans kein AlHBr_3^- , 1.6b. Demzufolge muß die Hydridübertragung und damit die Ionenpaarbildung reduziert sein.

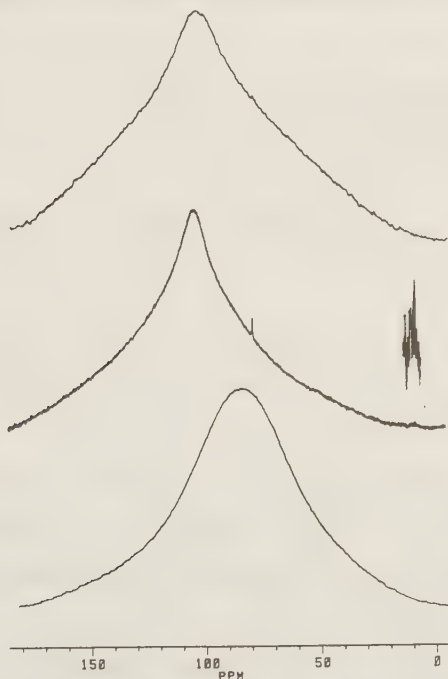


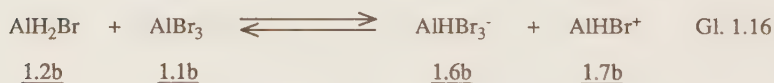
Abb. 1.4 ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.50 M Lösung von AlH_2Br in THF, Monoglyme und Diglyme (von unten nach oben)

Ein dem Chloralanat 1.6a analoges Bromalanat 1.6b sollte ein ^{27}Al -NMR-Signal zeigen, das bei höherem Feld liegt. Tieftemperaturmessungen

ergeben jedoch nur extrem breite "Berge", d. h. das Ion AlHBr_3^- ist auch in der Kälte nicht nachweisbar (das Signal von 1.6a im ^{27}Al -NMR-Spektrum gewann bei Absenkung der Meßtemperatur an Intensität).

Da sich ionische Spezies der Dissoziation von 1.2b in THF nicht direkt beobachten lassen, mußte zu deren Nachweis auf die Polyether übergegangen werden.

In Monoglyme zeigt das ^{27}Al -NMR-Spektrum von 1.2b (Abb. 1.4 Mitte) wiederum nur ein sehr breites Hauptsignal bei $\delta^{27}\text{Al} = 102.5 \text{ ppm}$, das aber gegenüber der THF-Lösung um etwa 17 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Da das Signal aus einem relativ breiten Berg als Spitze bei 100 ppm herausragt, belegt es die Anwesenheit von 1.6b. Analog dem AlCl_4^- , 1.8a, kann man ein AlBr_4^- , 1.8b, beobachten ($\delta^{27}\text{Al} = 77.5 \text{ ppm}$)¹⁴). Daraus folgend lassen sich zusätzlich die Gleichungen 1.16 und 1.17 formulieren.



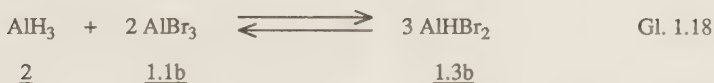
Der gegenüber dem Monochloralan-System in Monoglyme geringere Anteil des Tetrabromaluminats 1.8b läßt sich als Folge des geringeren Gleichgewichtsteils von 1.1b erklären, das im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei $\delta^{27}\text{Al} \approx 52 \text{ ppm}$ gerade noch erkennbar ist. Ferner deutet sich bei etwa 8 ppm ein Signal an, das sich 1.9b zuordnen läßt. Allerdings ist diese Ionenbildung beim Monobromalan im Vergleich mit dem Monochloralan weniger stark ausgeprägt.

Wie in Monoglyme-Lösung, so beobachtet man auch im ^{27}Al -NMR-Spektrum von 1.2b in Diglyme neben AlH_3 , 2, AlH_2Br , 1.2b, und AlHBr_2 , 1.3b, noch AlHBr_3^- , 1.6b, als ein sehr breites Signal. Somit stellen sich auch hier Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Hydridspezies ein. Die Dissoziation

gemäß Gl. 1.17 läßt sich erst ab einer 0.125 M Lösung nachweisen, da erst bei dieser Konzentration die NMR-Signale von 1.8b und 1.9b zu erkennen sind. Auch das Vorliegen von AlBr_3 , 1.1b, ist erst ab dieser Konzentration nachzuweisen. Die Verdünnung bewirkt somit eine Verlangsamung der Austauschprozesse. Tieftemperatur ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.50 M Lösung zeigen lediglich eine Verbreiterung der ohnehin schon breiten ^{27}Al -NMR-Signale. Da auch bei diesen Spektren kein 1.8b beobachtbar war, muß man annehmen, daß es auch bei RT nicht von dem sehr breiten Signal überlagert ist.

1.3.2 Dibromalan

Entsprechend dem Dichloralan, 1.3a, läßt sich das Dibromalan, 1.3b, in THF nach Gl. 1.18 darstellen.



Die ^{27}Al -NMR-Spektren (Abb. 1.5) enthalten 3 Signale. Neben Dibromalan, 1.3b, ($\delta^{27}\text{Al} = 70.2$) erkennt man noch 1.8b und 1.1b ($\delta^{27}\text{Al} = 77.5$ und 51.2 ppm). Der Anteil von 1.3b ist jedoch gegenüber der Chlorspezies in THF etwas geringer, d. h. das Gleichgewicht nach Gl. 1.18 liegt stärker auf der Seite des Dibromalans. Da aber auch hier das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 70$ ppm wesentlich schmaler ist als etwa im Monobromalan folgt, daß die Austauschreaktionen relativ zur NMR-Zeitskala langsam sind. Mit zunehmender Verdünnung gewinnt das Signal von 1.1b an Intensität. Zugleich beobachtet man eine relative Intensitätsabnahme des Signals von AlBr_4^- . Offenbar wird die Dissoziation nach Gl. 1.17 durch die mit steigender Verdünnung zunehmende Gleichgewichtsverschiebung nach Gl. 1.18 überkompensiert. Das dem AlHCl_3^- -Anion analoge Ion AlHBr_3^- läßt sich nicht beobachten. Ein möglicher Grund dafür mag darin liegen, daß das Signal von 1.3b das Signal von AlHBr_3^- , das bei etwa 102 ppm zu erwarten ist, überdeckt.

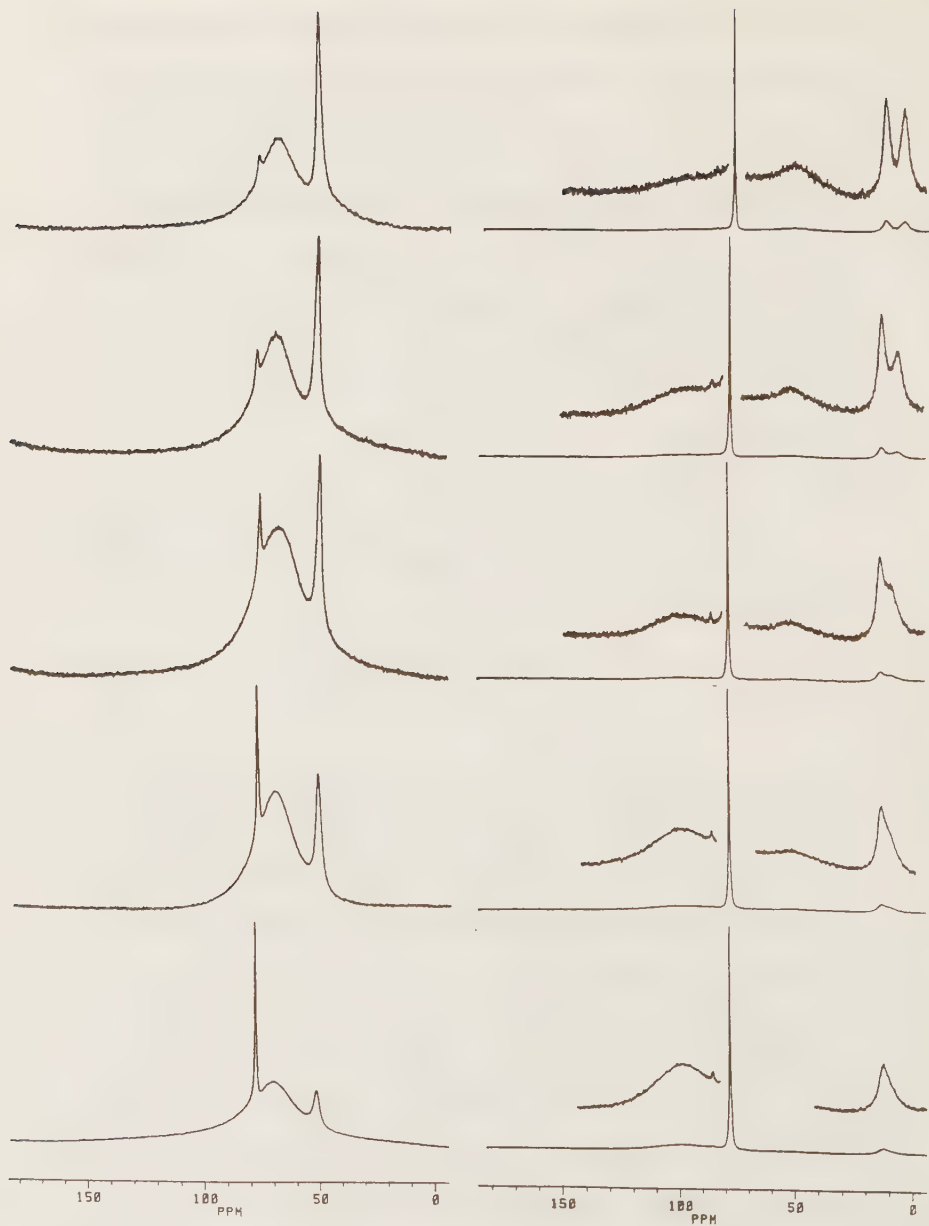


Abb. 1.5 ^{27}Al -NMR-Spektren von AlHBr_2 in THF (links) und in Diglyme (rechts) in Abhängigkeit von der Konzentration: 0.50 M, 0.25 M, 0.125 M, 0.063 M, 0.032 M (von unten nach oben)

Die ^{27}Al -NMR-Spektren, die man beim Abkühlen einer 0.125 M Lösung erhält, sind denen des Dichloralans ähnlich. Wieder beobachtet man zuerst eine (scheinbar) starke Abnahme der Intensität von 1.3b, später (ab etwa 260 K), dann aber auch von 1.1b. Da die Halbhöhenbreite des AlBr_4^- 1.8b Signals über den gesamten Meßbereich der Tieftemperaturspektren konstant blieb ($h1/2 = 20$ Hz), ist 1.8b an schnellen Austauschprozessen nicht beteiligt.

Bereits beim AlHCl_2 führte der Ersatz des Lösungsmittels THF gegen Monoglyme zu einer deutlichen Zunahme des Anteils an Ionen. Gleiches gilt für AlHBr_2 , wie ein Vergleich der Abbildungen 1.5 links unten mit 1.6 lehrt.

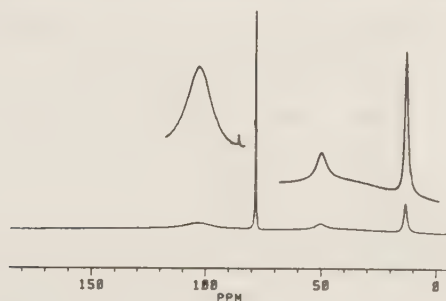
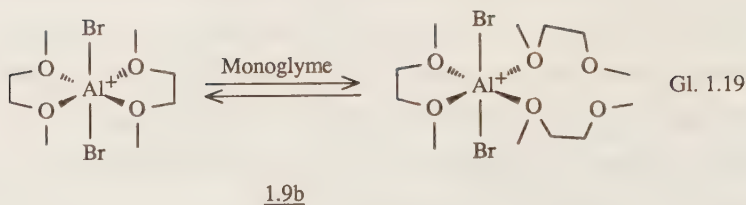
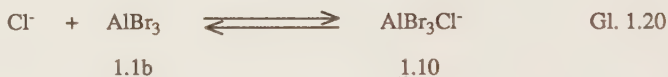


Abb. 1.6 ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.50 M
Lösung von AlHBr_2 in Monoglyme

Wie in THF, so läßt sich auch im ^{27}Al -NMR-Spektrum von AlHBr_2 in Monoglyme 1.1b als neutrale Verbindung, und 1.8b als Anion erkennen. 1.3b entdeckt man im Spektrum hingegen nicht. Im Gegensatz zu THF tritt nun das Signal von 1.6b auf, jedoch ist die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung nicht aufgelöst, was auf einen schnellen Austauschprozess hinweist. Als Gegenion zu 1.6b und 1.7b läßt sich bei $\delta^{27}\text{Al} = 12.9$ ppm ein relativ scharfes Signal für ein Kation beobachten. Da die Halbhöhenbreite mit 85 Hz gering ist, sollte es sich um die trans-Verbindung des Kations 1.9b handeln. Das schmale Signal ist Hinweis darauf, daß als Folge des Chelateffekts des Monoglyme das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite liegen sollte.

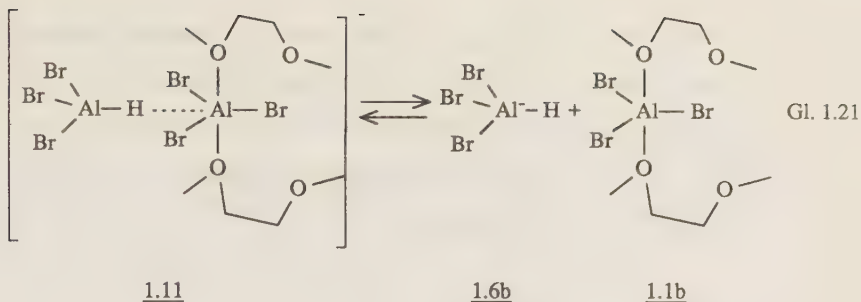


In vielen Fällen zeigt sich ein ^{27}Al -NMR-Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 85.7$ ppm in geringer Intensität (vgl. Abb. 1.6). Es ist wahrscheinlich, daß dieses Signal von dem Anion AlClBr_3^- , 1.10, herrührt¹⁶⁾. Seine Herkunft könnte auf LiCl zurückgehen, das als Verunreinigung von LiAlH_4 (< 1 %) vorhanden ist¹⁷⁾. Als Base kann Cl^- mit AlBr_3 nach Gl. 1.20 reagieren.



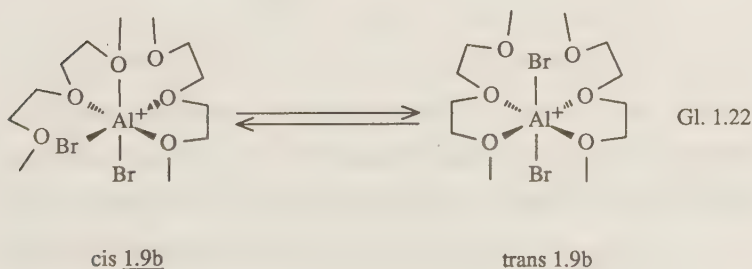
Tiefemperatur- ^{27}Al -NMR-Spektren bestätigen die Annahme der trans-Verbindung von 1.9a, da bei der cis-Verbindung das Signal bei 233 K nicht zu beobachten sein sollte. Ansonsten treten bei diesen Temperaturen die bereits mehrfach erwähnten Effekte auf.

Löst man AlHBr_2 mit 2 THF in Diglyme, so ist das ^{27}Al -NMR-Spektrum der 0.50 M Lösung dem in Monoglyme-Lösung gemessenen ähnlich (Abb. 1.5 rechts unten). Neben dem sehr scharfen Signal von 1.8b ($\delta^{27}\text{Al} = 77.7$ ppm) erkennt man noch die Signale von 1.10, 1.6b und 1.9b ($\delta^{27}\text{Al} = 85.4, 98.7, 12.4$ ppm). Das Signal von 1.6b liegt um 3 ppm bei höherem Feld, und die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung ist, bedingt durch die große Halbhöhenbreite, nicht beobachtbar. Dies gilt als ein Beweis für das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen 1.6b und 1.1b. Möglicherweise bildet sich hier ein Zustand 1.11 nach Gl. 1.21 aus.



Wie die ^{27}Al -NMR-Spektren der Verdünnungsreihe (Abb. 1.5 rechts) zeigen, nimmt der Anteil an 1.11 mit zunehmender Verdünnung von anfangs 36 % auf 19 % ab. Gleichzeitig steigt der Anteil von 1.1b etwas an. Somit läßt sich die Verschiebung des Gleichgewichts 1.21 nach rechts erklären, wobei 1.6b seinerseits wieder disproportioniert.

Bereits die 0.50 M Lösung von 1.3b in Diglyme zeigt ein schwach unsymmetrisches Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 12.4$ ppm, das 1.9b zugeordnet ist. Geht man zu geringeren Konzentrationen über, so wächst aus der Schulter ein zweites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 5.7$ ppm heraus. Anders als beim AlHCl_2 in Diglyme lassen sich somit 2 Kationen beobachten, die in einem Gleichgewicht zu stehen scheinen.



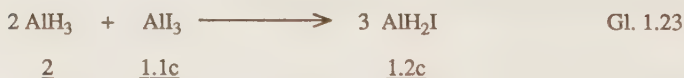
Daß hier die Kationen 1.9b in cis- und trans- Konfiguration vorliegen, geht aus dem Vergleich mit dem System $\text{AlBr}_3/\text{Diglyme}$ hervor¹⁵⁾. In diesem treten die Kationen aber bereits in 0.40 M Lösung von 1.1b auf. Auch die Tieftemperatur-NMR-Spektren einer 0.25 M Lösung zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Signale von 1.1b und 1.6b werden sehr breit und bei 210 K sind

auch die Kationen im Spektrum nicht mehr zu erkennen. Auffallend ist jedoch, daß bei dieser Temperatur das Signal von 1.8b mit einer Halbhöhenbreite von 155 Hz für Tetrahalogenalanate AlX_4^- sehr breit ist. Dies geht möglicherweise auf die erhöhte Viskosität zurück und weniger auf einen gegenüber der NMR-Zeitskala schnelleren Austausch der Liganden.

1.4 Iodalanen in Tetrahydrofuran und Diglyme

1.4.1 Monoiodalanen

Bedingt durch die Schwerlöslichkeit von AlI_3 , 1.1c, sowohl in THF als auch in Diglyme, ist es besser, AlI_3 in Diethylether zu lösen, und diese Lösung mit AlH_3 in THF zu versetzen. Auf diese Weise ist eine weitgehend homogene Reaktion für die Umsetzung nach Gl. 1.23 gewährleistet.



Dennoch ist nicht zu verhindern, daß ein Niederschlag entsteht. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt nur ein einziges, sehr breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} \approx 102$ ppm. Mit einer Halbhöhenbreite von 5000 Hz ist es um 2000 Hz breiter als das einer reinen AlH_3/THF -Lösung^{3b)}. Ob hier Austauschreaktionen stattfinden, läßt sich aufgrund des Spektrums nicht entscheiden, da die große Halbhöhenbreite auch mit starker Unsymmetrie am Al-Atom begründet werden kann. Auffallend ist jedoch die Verschiebung um 17 ppm zu tieferem Feld im Vergleich mit AlH_2Cl bzw. AlH_2Br in THF.

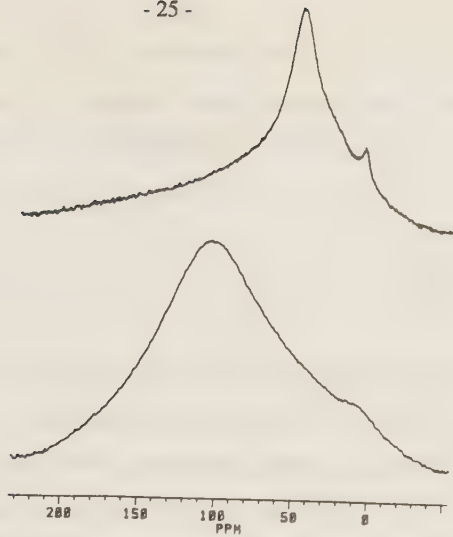
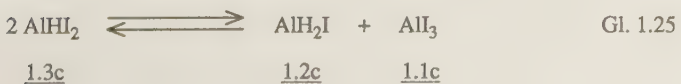
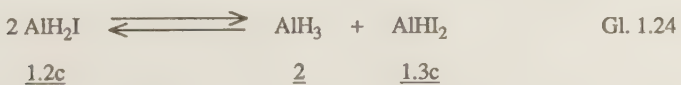


Abb. 1.7 ^{27}Al -NMR-Spektren von AlH_2I (unten)
und AlH_2 (oben) in THF

Geht man zu dem Polyether Diglyme über, so zeigt das ^{27}Al -NMR-Spektrum von " AlH_2I " wiederum nur ein Signal bei 103 ppm, welches aber gegenüber der THF-Lösung eine nochmals um 2000 Hz größere Halbhöhenbreite, d. h. nun 7000 Hz, aufweist. Da man im Gegensatz zu den entsprechenden Monochlor- und Monobromalan-Lösungen keine zusätzlichen Signale beobachtete, ist davon auszugehen, daß eine mögliche Dissoziation in ionische Verbindungen unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegt. Da Lösungsmittelleffekte im allgemeinen nicht mit einer so drastischen Erhöhung der Halbhöhenbreite in Einklang zu bringen sind, unterstreicht die Linienbreite das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Alanen $\text{AlH}_{3-n}\text{I}_n$, im Sinn von Gl. 1.24 und 1.25.

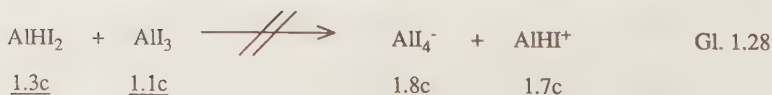
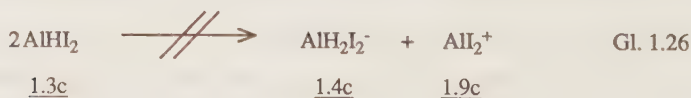


Da sich AlI_3 in THF, sowie in Diglyme langsam zersetzt (Etherspaltung)¹⁸⁾, tritt neben den oben erwähnten Signalen immer noch ein sehr kleines Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 7$ ppm auf, das aber nur etwa 1 % der Gesamtintensität ausmacht¹⁸⁾.

1.4.2 Diiodalan

Wie AlH_2I , 1.2c, so löst sich auch das AlHI_2 , 1.3c, in THF und Diglyme relativ schlecht. Benutzt man das Darstellungsprinzip der Gl. 1.23, so fällt aus der zunächst klaren Lösung alsbald ein Niederschlag aus.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung von 1.3c in THF unterscheidet sich stark von 1.2c. Das Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 51.5$ ppm, das man 1.3c zuordnen (Abb. 1.7) muß. Der sehr breite Signalfuß deutet auf sich überlagernde Substituenten- oder Ligandenaustauschreaktionen. Demnach haben wohl auch hier die Gleichung 1.24 und 1.25 eine Bedeutung. Die Gleichgewichtslage ist jedoch zugunsten der höher halogenierten Spezies verschoben. Die Gegenwart von AlI_3 , 1.1c, deutet sich als Schulter des Signals von 1.3c, das bei $\delta^{27}\text{Al} = 40$ ppm liegt, an^{14,19)}. Im Gegensatz zu Dichlor- und Dibromalan beobachtet man für das Diiodalan keine Disproportionierung in ionische Spezies.



Ein den Halogenalanaten 1.8a und 1.8b analoges AlI_4^- , 1.8c, wäre im ^{27}Al -

NMR-Spektrum bei $\delta^{27}\text{Al} = -28$ ppm zu erwarten¹⁹⁾.

Durch die schlechtere Löslichkeit von AlH_2I in Diglyme verschlechtert sich auch die Qualität der ^{27}Al -NMR-Spektren. Man erkennt nur ein einziges sehr breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 65$ ppm. Die Einführung eines zweiten Iods in das Alan bringt somit im Vergleich zu AlH_2I einen Abschirmungsgewinn von 38 ppm. Da die Halbhöhenbreite mit 5700 Hz aber enorm ist, scheinen Gleichgewichte vom Typ 1.24 und 1.25 eine Rolle zu spielen. Eine weitere Deutung der Halbhöhenbreite liegt in der Geschwindigkeit der Austauschreaktionen, die hier offenbar gegenüber der NMR-Zeitskala sehr schnell sind.

Wie beim AlH_2I in THF bereits erwähnt, unterliegen auch AlH_2I -Lösungen in Diglyme einer Etherspaltung, was sich wiederum im Spektrum als kleines Signal bei 7 ppm zu erkennen gibt.

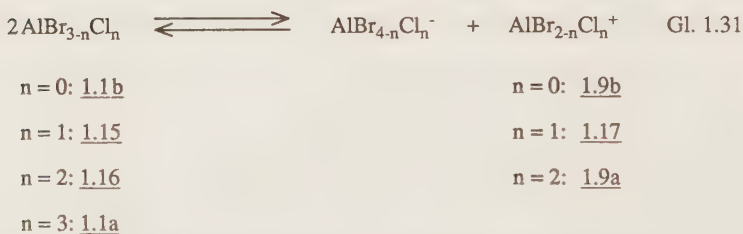
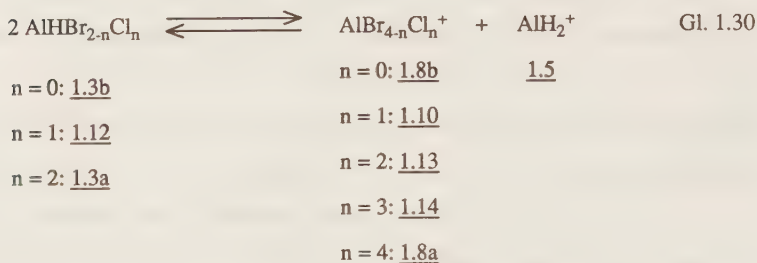
1.5 Bromchloralan in Tetrahydrofuran und Diglyme

Da die ^{27}Al -NMR-Spektren der Brom- und Chloralane in den untersuchten Lösungsmitteln teilweise zur Bildung von Tetrahalogenalanaten 1.8 zeigten, stellt sich die Frage, ob diese auch an den Gleichgewichtsreaktionen beteiligt sind. Um diese Frage zu prüfen, wurde das gemischte Alan, AlHBrCl , 1.12, nach Gl. 1.29 dargestellt.



Das ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.50 M Lösung von 1.12 in THF zeigt (Abb. 1.8 links unten) 5 scharfe Signale, die auf einem breiteren bei $\delta^{27}\text{Al} = 72$ ppm "aufsitzen". Vergleicht man die chemischen Verschiebungen mit denen der Tetrahalogenalanate 1.8a und 1.8b ($\delta^{27}\text{Al} = 100.8$ und 77.5 ppm), so bilden diese Signale die Endglieder der Reihe $\text{AlBr}_{4-n}\text{Cl}_n^-$ ($n = 0$ und 4). Dazwischen treten die

Verbindungen für $n = 1, 2$, und 3 ($\delta^{27}\text{Al} = 85.4, 91.7, 96.7 \text{ ppm}$)^{17,20} auf. Dabei erfolgt für größer werdendes n die bekannte Verschiebung zu tieferem Feld. Die Bildung dieser Halogenalanate ist auf das Gleichgewicht 1.29 und die Ionenbildung nach Gl. 1.30 bzw. 1.31 zurückzuführen.



Das breite Signal bei 72 ppm repräsentiert die drei möglichen Dihalogenalane, die gem. Gl. 1.29 miteinander im Gleichgewicht stehen, da die chemische Verschiebung sowohl von 1.3a, wie auch von 1.3b bei 72 ppm liegt, und auch die von 1.12 im gleichen Bereich zu erwarten ist. Aber auch die Aluminiumhalogenide $\text{AlBr}_{3-n}\text{Cl}_n$ lassen sich im ^{27}Al -NMR- Spektrum bei etwa $\delta^{27}\text{Al} = 59 \text{ ppm}$ mit Schulter zu höherem Feld erkennen.

Geht man zu Lösungen geringerer Konzentration über, so erfolgt bereits bei einer 0.25 M Lösung eine drastische Abnahme der Signalintensität der Tetrahalogenalanate. Bei der größten Verdünnung (0.032 M) sind sie schließlich nicht mehr zu erkennen. Parallel dazu beobachtet man eine geringfügige Verbreiterung des Signals der Dihalogenalane. Dies läßt den Schluß zu, daß sich die Halogenid-Austauschprozesse verlangsamen. Die zu den Halogenalanaten gehörigen Kationen lassen sich, wie bei den Brom- und Chloralananen in THF, nicht beobachten.

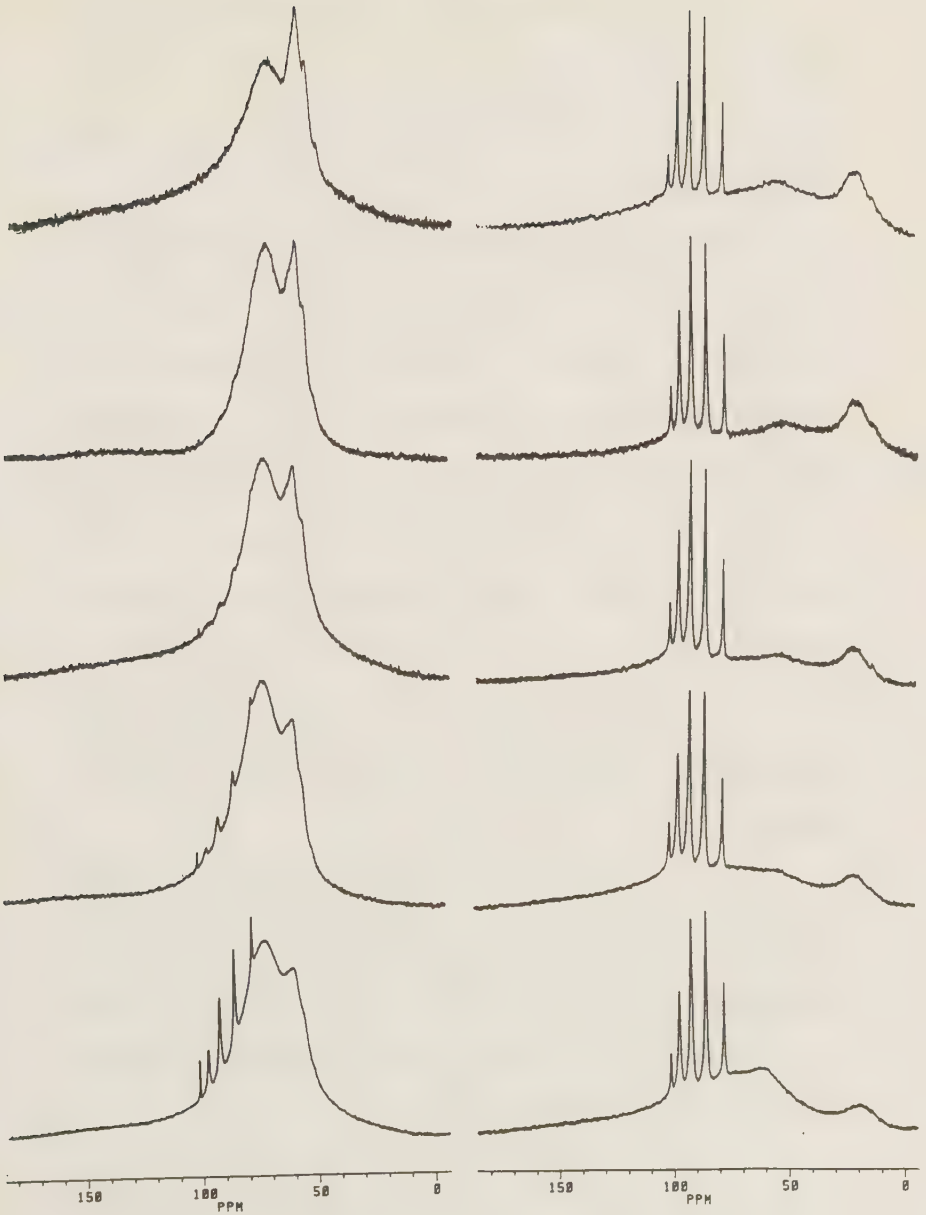


Abb. 1.8 ^{27}Al -NMR-Spektren von AlHBrCl in THF (links) und in Diglyme (rechts) in Abhängigkeit von der Konzentration: 0.50 M, 0.25 M, 0.125 M, 0.063 M, 0.032 M (von unten nach oben)

Erniedrigt man die Meßtemperatur, so sinkt die Intensität der Signale der pentakoordinierten Spezies wieder rasch ab (Abb.1.9 links). Eine Linienverbreiterung für die Tetrahalogenalanate läßt sich aber erst bei einer Temperatur unterhalb von 212 K erkennen. Dies dürfte aber hauptsächlich auf eine Viskositätszunahme zurückzuführen sein.

Vergleicht man die ^{27}Al -NMR-Spektren einer Konzentrationsreihe von 1.12 in THF mit einer in Diglyme, so findet man die Signale der Halogenalanate in der Diglyme-Lösung über den gesamten Konzentrationsbereich. Mit abnehmender Konzentration erhöht sich die Intensität des breiten Signals der Kationen bei $\delta^{27}\text{Al} = 19$ ppm, zudem tritt ein Signal als Schulter bei 13 ppm auf. Die Bildung der Kationen läßt sich durch die Gl. 1.30 bzw. 1.31 beschreiben. Bedingt durch die Viskositätsabnahme bei kleineren Konzentrationen läßt sich das Signal von 1.9b als Schulter erkennen. Daneben erkennt man in den ^{27}Al -NMR-Spektren noch die Aluminiumhalogenide ($\delta^{27}\text{Al} = 60$ ppm), deren Signalintensität mit zunehmender Verdünnung rasch abnimmt. Die Halogenalane 1.3a, 1.3b und 1.12 ($\delta^{27}\text{Al} \approx 70$ ppm) sind im Gegensatz zu früheren Beobachtung (Kap. 1.1.2, 1.2.2) im Spektrum der hohen Konzentrationen sichtbar. Insgesamt betrachtet sind die Verhältnisse in Diglyme mit denen der Halogenalane 1.3a und 1.3b im gleichen Lösungsmittel vergleichbar.

Kühlt man die AlHClBr -Lösungen ab (Abb. 1.9 rechts), so verschwinden die Signale zwischen 0 und 70 ppm, während sich die Signale der gemischten Halogenalanate nun verbreitern, bis schließlich bei 220 K nur noch ein einziges breites Signal zu beobachten ist. Die Signale von 1.8a und 1.8b erfahren lediglich eine Verbreiterung. Diese Linienverbreiterungen sind mit einer Viskositätszunahme bei sinkender Temperatur zu erklären.

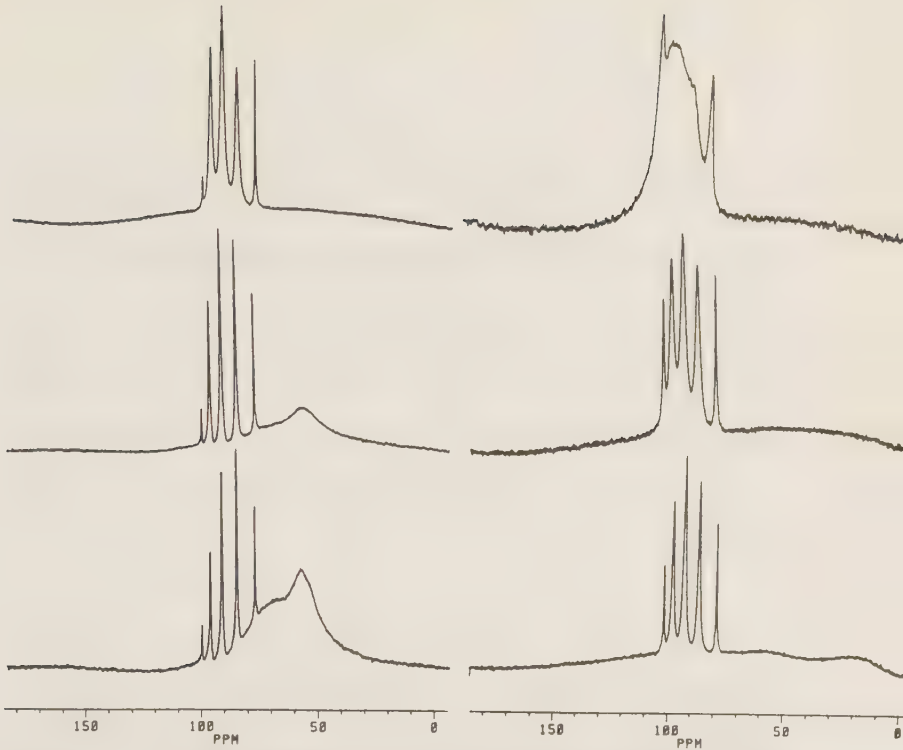


Abb. 1.9 ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.25 M Lösung von AlHBrCl in THF (links) und in Diglyme (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur.

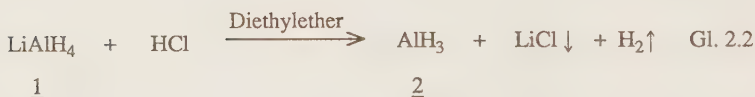
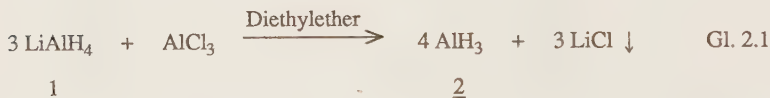
THF: 261 K, 242 K, 212 K (von unten nach oben)

Diglyme: 260 K, 240 K, 220 K (von unten nach oben)

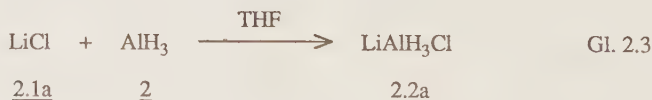
2 Bildung und Disproportionierung von Halogenalanaten in THF und in Diglyme

2.1 Einleitung

Wie bereits mehrfach erwähnt, erhält man AlH_3 , 2, durch Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit AlCl_3 oder HCl in Diethylether nach Gl. 2.1 bzw. 2.2. Das in Diethylether schwerlösliche LiCl läßt sich dabei sehr leicht abtrennen.



Bereits Ashby²⁾ studierte die Umsetzung von 1 mit AlCl_3 in verschiedenen Stöchiometrien. Er beobachtete, daß nur bei der Einhaltung der Stöchiometrie nach Gleichung 2.1 LiCl ausfällt, aber auch dann nicht in erwarteter Menge. Es geht nämlich bei der Umsetzung mit AlH_3 in Diethylether in Lösung. Aus dieser Tatsache und der Verschiebung der IR-Frequenz zu größeren Wellenzahlen leitete er die Bildung eines Monochloralanats, 2.2a, ab. Dieser Komplex solle sich auch in THF bilden³⁾.



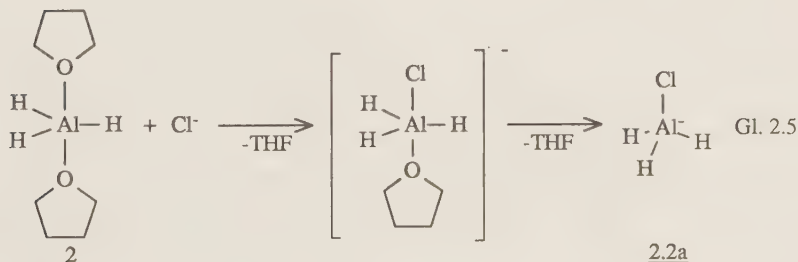
Ob tatsächlich ein Monochloralanat in Lösung vorliegt läßt sich anhand der angegebenen Daten aber nicht entscheiden, denn in Lösung unterliegt LiAlH_4 bereits einer Hydridübertragung, wie ^{27}Al -NMR-spektroskopisch⁴⁾ festgestellt wurde. Daher könnte unter H^+/Cl^- -Austausch eine Disproportionierung des Monochloralanats nach Gl. 2.4 erfolgen.



2.2 Umsetzung von AlH₃ mit Halogeniden

2.2.1 Umsetzung mit Chloriden

Gibt man zu festem LiCl die äquivalente Menge einer AlH₃/THF-Lösung, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Mit einer Verschiebung von $\delta^{27}\text{Al} = 113.4 \text{ ppm}$ im ^{27}Al -NMR-Spektrum (0.555 M Lösung) ist der Al-Kern in der Lösung im Vergleich mit 2 um $\Delta = 10 \text{ ppm}$ schlechter abgeschirmt. Dies belegt, daß kein freies 2 mehr vorliegt und eine neue Spezies, mutmaßlich 2.2a, entstanden ist durch Verdrängung der Base THF durch die Base Chlorid.



Die mit etwa 1500 Hz erhebliche Halbhöhenbreite unterbindet jedoch die Beobachtung einer Quartettstruktur, die für 2.2a als Folge der $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung auftreten müßte. Die Halbhöhenbreite nimmt erstaunlicherweise mit steigender Verdünnung bis auf 2500 Hz (0.035 M Lösung) zu (vgl. Abb. 2.1 links). Somit ist es wenig wahrscheinlich, daß in Lösung nur 2.2a vorliegt. Vielmehr macht dieses Verhalten wahrscheinlich, daß ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht nach Gl. 2.4 vorliegen könnte, wobei die Zunahme der Linienbreite auf die Spezies 2.3a zurückgeführt werden könnte, für die ein starker Feldgradient zu erwarten ist. Weitere Einblicke sollte die Temperaturabhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Spektren erbringen. Entsprechende Spektren zeigt Abb. 2.2, links.



Abb. 2.1 ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_3Cl in THF (links) und in Diglyme (rechts) in Abhängigkeit von der Konzentration

Konzentrationen: 0.50 M, 0.25 M, 0.125 M, 0.063 M, 0.032 M (von unten nach oben)

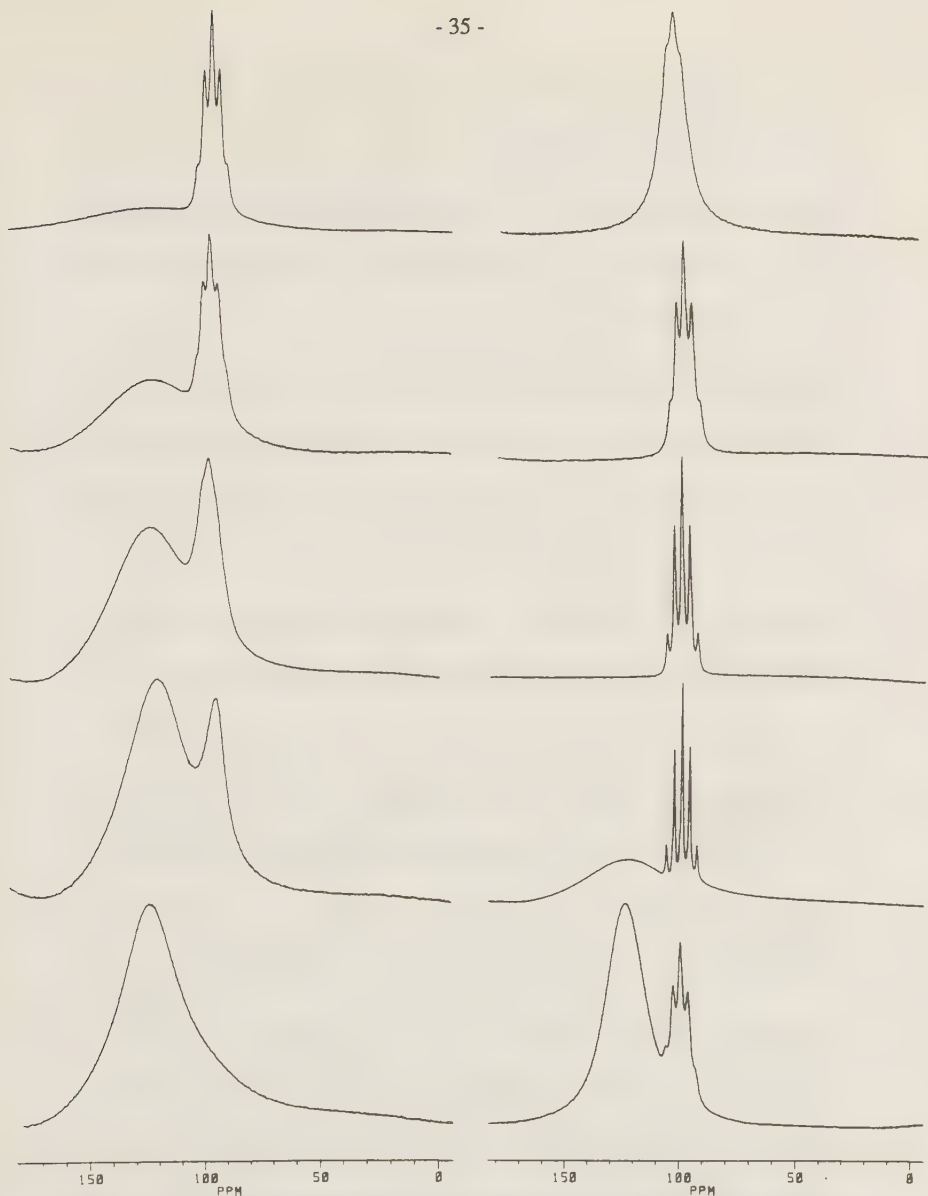


Abb. 2.2 Temperaturabhängige $^1J_{\text{AlH}}$ -gekoppelte ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.5 M Lösung von LiAlH_3Cl in THF (links) und in Diglyme (rechts)
 THF: 240 K, 235 K, 215 K, 205 K, 195 K (von unten nach oben)
 Diglyme: 273 K, 243 K, 223 K, 213 K, 203 K (von unten nach oben)

Bereits bei 273 K beobachtet man eine Verschiebung der ^{27}Al -Resonanz um fast 10 ppm zu tieferem Feld, ein sicherer Hinweis darauf, daß das Resonanzsignal als ein "Austausch-Signal" aufzufassen ist. Gleichzeitig nimmt die Halbhöhenbreite um über 300 Hz zu, und das Signal wird unsymmetrisch. Somit beginnen die gegenüber der NMR-Zeitskala bei RT schnellen Chlorid- und Hydrid-Übertragungen bei 273 K "einzufrieren". Bis 240 K ändert sich der $\delta^{27}\text{Al}$ -Wert nicht mehr. Kühlt man jedoch weiter ab, so tritt bei 225 K ein neues Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 97.2$ ppm auf, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung LiAlH_4 , 1, zugeordnet werden kann⁴⁾. Mit sinkender Temperatur nimmt dessen relative Intensität zu, was sich möglicherweise mit einer Verschiebung des Gleichgewichts 2.4 interpretieren läßt. Die Quintettstruktur von 1 läßt sich jedoch erst bei 205 K eindeutig nachweisen. Damit ist sichergestellt, daß in Lösung Hydridübertragungen, an denen 1 beteiligt ist, bei höheren Temperaturen stattfinden. Zugleich wird damit aber auch ein Chlorid-Austausch belegt. Das rasche Absinken der Intensität des "Signals von 2.2a" läßt sich aber auch noch mit der Unsymmetrie im Molekül und der dadurch bedingten kleineren Relaxationszeit des ^{27}Al erklären, was zu sehr breiten Signalen führt, die schwer zu erfassen sind.

Nach Nöth et al.⁴⁾ ist die Halbhöhenbreite von LiAlH_4 vom Lösungsmittel abhängig; dies konnte mit der Geschwindigkeit des intermolekularen Hydridaustausches korreliert werden. Geringe Halbhöhenbreiten für das ^{27}Al -NMR-Signal von LiAlH_4 in Diglyme belegen, daß in diesem Medium Hydrid-Austauschprozesse gegenüber der NMR-Zeitskala langsam sind. Dementsprechend sollte auch ein Hydrid-Austausch von 2.2a in Diglyme langsam ablaufen, so daß in diesem Medium weitere Spezies, z. B. 2.3a in Diglyme nachweisbar sein sollten.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.555 M Lösung von 2.2a (Abb. 2.1 rechts) in Diglyme bei RT deutet mit seiner auf 750 Hz reduzierten Halbhöhenbreite auf eine Verlangsamung von Hydridübertragungen hin. Eine Schulter des Signals von 2.2a ($\delta^{27}\text{Al} = 121.2$ ppm) bei etwa 100 ppm gibt bereits Hinweise auf das Vorhandensein von 1. Durch die bis auf 500 Hz abnehmende Halbhöhenbreite des

Signale von 2.2a innerhalb der Verdünnungsreihe erscheinen die Signale getrennt voneinander. Die Quintettstruktur von 1 ist bei einer 0.035 M Lösung jedoch nur angedeutet. Somit sind die Hydridübertragungen immer noch rascher als in reinem LiAlH_4 , gelöst in Diglyme. Wie schon in THF, so erfolgt auch in Diglyme bei RT keine Veränderung der Gleichgewichtslage durch das Lösungsmittel.

Kühlt man die 0.555 M Lösung ab, so zeigt das gekoppelte ^{27}Al -NMR-Spektrum (Abb. 2.2 rechts) bereits bei 273 K die Quintettstruktur von 1, die in THF erst bei 195 K erkennbar wird. Die damit verbundene Abnahme der Hydridübertragungsgeschwindigkeit setzt sich mit sinkender Temperatur weiter fort. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals von 2.2a rasch ab, bis es bei 223 K schließlich nicht mehr zu sehen ist. Dies geht voraussichtlich auf die hohe Viskosität des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen und die zu erwartende erhebliche Linienbreite von 2.3a als Folge des großen Feldgradienten zurück. Bei 205 K ist schließlich die Quintettstruktur von 1 nicht mehr eindeutig nachzuweisen.

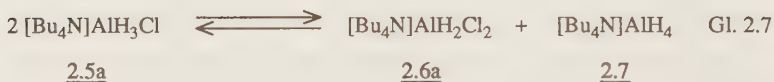
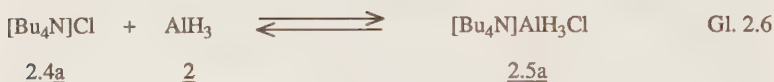
Da 2.2a sowohl in THF als auch in Diglyme in 1 und 2.3a disproportioniert, sollte man auch 2.3a im ^{27}Al -NMR-Spektrum erkennen können. Daß dem nicht so ist, könnte auf eine zufällige Überlagerung der Signale von 2.2a und 2.3a zurückgehen.

Wie oben angedeutet, hängt die Geschwindigkeit der Hydridübertragungen vom Lösungsmittel und damit vom Einfluß des Kations ab^{4,6)}. Daher wurden ^7Li -NMR-Spektren aufgenommen. Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^7\text{Li} = -2.91$ ppm für "2.2a" in THF und -4.01 ppm in Diglyme von 2.2a ist die ^7Li -Resonanz gegenüber jener von 1 um jeweils 0.25 ppm zu tieferem Feld verschoben, jedoch erfährt das Lithium gegenüber LiCl in THF einen Abschirmungsgewinn von 0.67 ppm und in Diglyme von 1.54 ppm⁵⁾. Aufgrund dieser Ergebnisse muß man das Vorliegen von solvatisierten aber auch von Kontakt-Ionenpaaren annehmen.

Bereits Heřmánek⁶⁾ konnte durch Ersatz von Li^+ gegen das wesentlich größere Bu_4N^+ -Kation ein Verlangsamen von Austauschprozessen im $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_4$

erreichen, und dadurch auch die Kopplungskonstanten der Alkoxy-Alanate $\text{AlH}_{4-n}(\text{OR})_n^-$ messen.

Setzt man $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, 2.4a, mit einer AlH_3/THF -Lösung um, so zeigt das ^{27}Al -NMR-Spektrum (Abb. 2.3 links) doch deutliche Unterschiede gegenüber der " LiAlH_3Cl "-Lösung. Trat bei 2.2a nur ein Austauschsignal auf, so findet man nun 2 Signale, nämlich von 2.7 (Quintett) und von 2.5a bzw. 2.6a. Die Signale von 2.5a und 2.6a sind dabei überlagert. Offensichtlich bildet sich aus 2.4a und AlH_3 zunächst 2.5a, wobei dann etwa die Hälfte von 2.5a in 2.6a und 2.7 disproportioniert (aus Integralmessung).



Daß im Vergleich zur " LiAlH_3Cl "-Lösung nun die Geschwindigkeit der Austauschprozesse sehr viel kleiner ist, belegt die aufgelöste Quintettstruktur von 2.7a bereits bei RT. Allerdings sind die ^{27}Al -NMR-Signale von 2.5a und 2.6a trotz kleinerer Halbhöhenbreiten bei geringeren Konzentrationen nicht auflösbar. Das Integrationsverhältnis ändert sich jedoch nur unwesentlich (vgl. Tab. 2.5 im experimentellen Teil).

Senkt man die Meßtemperatur, so nimmt wiederum die Intensität des Signals von 2.5a stark ab, bis bei 233 K nur noch 2.7 zu erkennen ist. Die Auflösung der Quintettstruktur ist, bedingt durch die größere Viskosität der Lösung, herabgesetzt.

In Diglyme liegen praktisch bei RT die gleichen Verhältnisse wie in THF-Lösung vor. Auch das Integrationsverhältnis entspricht über den gesamten Konzentrationsbereich dem in THF. Somit hat das Lösungsmittel keinen Einfluß auf die Gleichgewichtslage, das Kation hat in Diglyme weniger Einfluß auf das Gleichgewicht, als dies in THF der Fall ist.

Geringfügige Unterschiede ergeben sich bei den Tieftemperatur-

^{27}Al -NMR-Spektren. In Diglyme macht sich die Viskositätszunahme bei 230 K deutlicher bemerkbar als in THF; die Multiplizität ist nun nur mehr angedeutet.

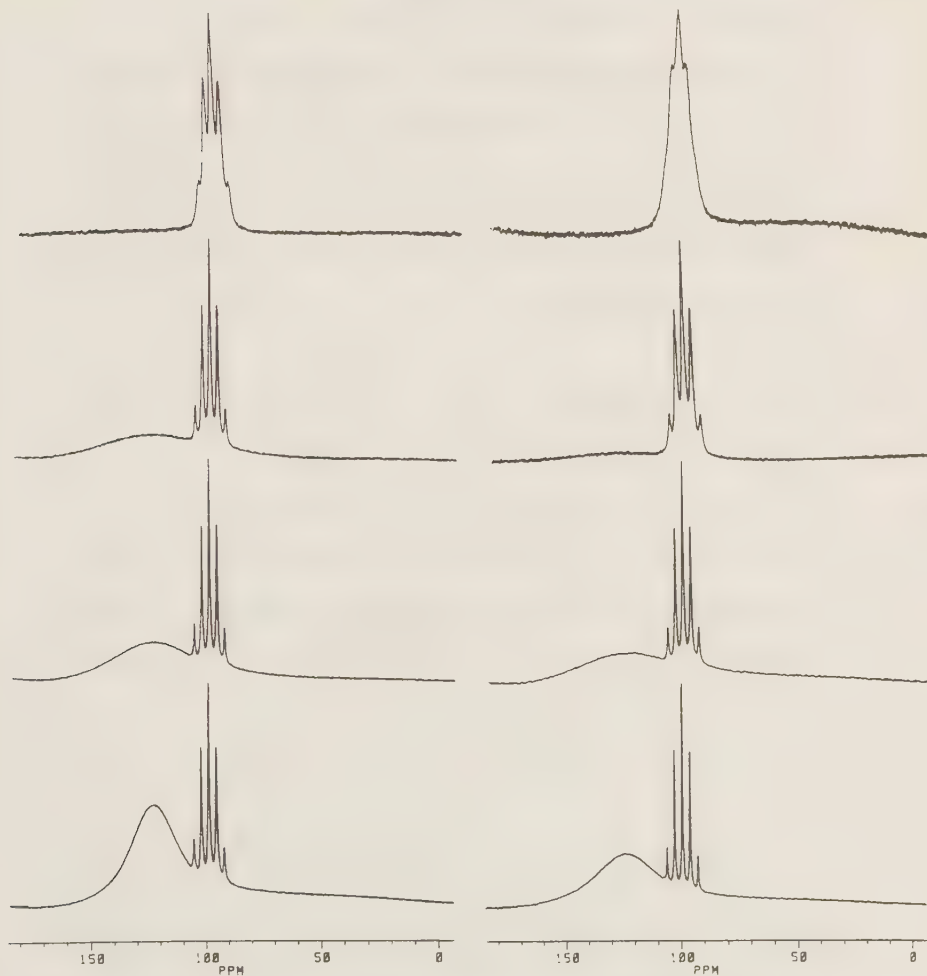


Abb. 2.3 Temperaturabhängige $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -gekoppelte ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.50 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Cl}$ in THF (links) und in Diglyme (rechts)

THF: 300 K, 273 K, 253 K, 233 K (von unten nach oben)

Diglyme: 300 K, 272 K, 253 K, 230 K (von unten nach oben)

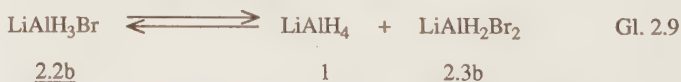
2.2.2 Umsetzung mit Bromiden

Bedingt durch die Löslichkeit von LiBr in Diethylether konnte Ashby²⁾ nicht entscheiden, ob sich das Bromalanat 2.2b tatsächlich bildet.

Setzt man AlH_3 mit 1 Mol LiBr in THF um, dann zeigen die ^{27}Al -NMR-Spektren einer Verdünnungsreihe sehr breite (Halbhöhenbreite ≈ 3000 Hz) Signale bei $\delta^{27}\text{Al} \approx 110$ ppm. Dies entspricht praktisch einer AlH_3 -THF-Lösung⁸⁾. Falls sich also ein Gleichgewicht nach Gl. 2.8 einstellt, so muß dieses auf der linken Seite liegen. Danach ist Br⁻ eine zu schwache Base, um das THF aus 2 zu verdrängen.



Daß das LiAlH_4 , wie es sich nach Gl. 2.9 in THF bilden könnte, von dem sehr breiten Signal von 2 nicht überlagert ist, ließ sich durch die Messung des Spektrums bei 210 K nachweisen, da bei dieser Temperatur das Signal von 1 nicht zu beobachten ist (1 läßt sich bis zu einer Konzentration von etwa 0.01 M neben AlH_3 bei 210 K im ^{27}Al -NMR-Spektrum nachweisen).



Ein weiterer Beweis, daß das Gleichgewicht 2.8 auf der linken Seite liegt, kann man aus dem ^7Li -NMR-Spektrum entnehmen. Mit $\delta^7\text{Li} = -2.16$ ppm liegt genau die gleiche chemische Verschiebung vor, wie man sie für die LiBr-THF-Lösung erhält¹⁰⁾.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren einer 1 : 1-Lösung von LiBr und AlH_3 in Diglyme beweisen, daß sich 2.2b bildet. Es disproportioniert bei RT nicht nach Gl. 2.9, wie man es für 2.2a in Diglyme fand. Die Bildung von 2.2b in Diglyme läßt sich mit der durch die bessere Solvation des Lithiums erhöhten Basizität des Bromids erklären, die dann ausreicht, um das Diglyme aus 2 zu verdrängen.

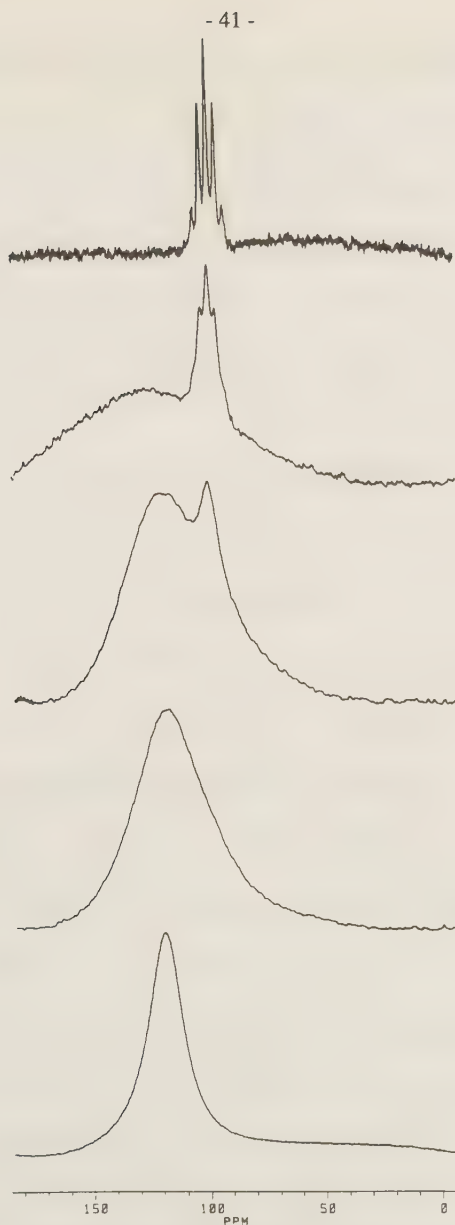
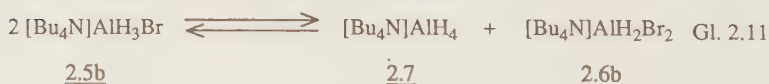


Abb. 2.4 $^1J_{\text{AlH}}$ -gekoppelte ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.135 M Lösung von LiAlH_4Br in Diglyme in Abhängigkeit von der Temperatur
Temperatur: 300 K, 269 K, 254 K, 239 K, 223 K (von unten nach oben)

Eine Verschiebung des Gleichgewichts 2.9 wird durch Absenkung der Temperatur erreicht (Abb. 2.4). Aber erst bei 239 K läßt sich 1 aufgrund seiner Verschiebung erkennen. Seine Quintettstruktur wird erst bei 223 K eindeutig erkennbar. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage ist mit der von 2.2a in THF vergleichbar.

Eine weitere Möglichkeit, die Basizität des Bromids zu verändern, besteht in der Variation des Kations. Ersetzt man LiBr durch [Bu₄N]Br so sollte, bedingt durch die geringere Acidität des [Bu₄N]⁺-Kations, die Basizität des Bromids erhöht sein.

Da sich im ²⁷Al-NMR-Spektrum der Umsetzung nach Gl. 2.10 in THF bei δ²⁷Al = 118 ppm mit 1950 Hz Halbhöhenbreite ein wesentlich schlankeres Signal als bei der Umsetzung von LiBr mit AlH₃ in THF zeigt, das noch dazu bei tieferem Feld liegt, ist Hinweis auf die Bildung von 2.5b. Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage nach Gl. 2.11 läßt sich jedoch innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches nicht feststellen.



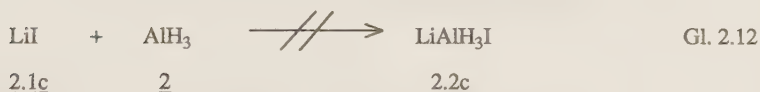
Die Beobachtung von [Bu₄N]AlH₄, 2.7, gelingt durch Absenken der Meßtemperatur. Bei 224 K erkennt man 2.7 anhand seiner chemischen Verschiebung von δ²⁷Al = 99.6 ppm^{4b,9}. Seine Quintettstruktur ist jedoch im Gegensatz zu den Untersuchungen im System [Bu₄N]Cl/AlH₃ nicht aufgelöst. Ob dies auf Viskositätsprobleme oder auf einen raschere Hydrid-Halogenid-Übertragung zurückzuführen ist, ließ sich nicht entscheiden. Ansonsten verhält sich 2.5b, sowohl bei RT, wie auch bei tieferen Temperaturen, ähnlich wie 2.2b in Diglyme.

In Diglyme fallen die um über 1000 Hz größeren Halbhöhenbreiten über

den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich gegenüber 2.5a auf, Hinweis darauf, daß die Austauschprozesse das Reaktionsgeschehen bestimmen. Das Signal von 2.5b ist im ^{27}Al -NMR-Spektrum gegenüber 2.5a nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Das Verhalten von 2.5b in Diglyme bei tieferen Temperaturen ist daher dem in THF vergleichbar. Auch hier wird das Quintett-Signal bei 218 K nur angedeutet.

2.2.3 Umsetzung mit Lithiumiodid

Bezogen auf LiBr sollte LiI noch geringere Basizität zeigen



Wie bei dem System "LiAlH₃Br" in THF beobachtet, zeigen die ^{27}Al -NMR-Spektren von LiI/AlH₃-Lösungen in THF über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nur das Signal von AlH₃ bei etwa $\delta^{27}\text{Al} \approx 110$ ppm. Auch die Tieftemperatur NMR-Spektren deuten nicht auf die Bildung von 1.

Gibt man zu der THF-Lösung Diglyme und entfernt das THF im Vakuum, so fällt aus der Lösung allmählich LiI aus, da dieses Salz darin schwerlöslich ist. Somit kann sich auch in Diglyme 2.2c nicht gebildet haben. Der NMR-spektroskopische Nachweis bei RT bestätigt, aufgrund des sehr breiten Signals bei $\delta^{27}\text{Al} = 110$ ppm, wiederum nur das Vorhandensein von AlH₃.

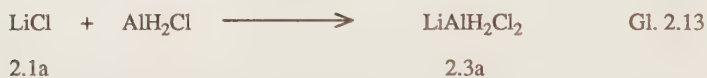
Bei Umsetzungen von AlH₃ mit Halogeniden erfolgt somit die Bildung der Halogenalanate entsprechend der Basizität des Halogenids. Bei den [Bu₄N]⁺-Salzen sind sowohl die Chlor- als auch die Brom-Komplexe nachweisbar. Bei den Lithiumhalogeniden liegt die Grenze beim Chlorid in THF-Lösung, während in Diglyme das Bromid noch basisch genug ist, um aus AlH₃×L das Lösungsmittelmolekül L zu verdrängen.

2.3 Umsetzung von Chloralanen mit Lithiumchlorid

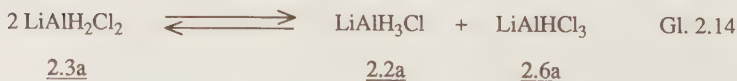
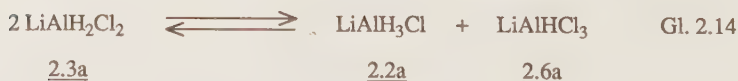
2.3.1 Umsetzung von Monochloralanen mit Lithiumchlorid

Wie bereits in Kapitel 1 dargestellt, neigt das Monochloralan dazu, in AlH_3 und AlHCl_2 zu disproportionieren. Auch eine Dissoziation läßt sich anhand des gefundenen AlCl_4^- -Anions belegen. Durch die Umsetzung des Monochloralans mit LiCl sollten nun Gleichgewichte der Chloralanate studiert werden und wie diese durch das Lösungsmittel beeinflußt werden können.

Setzt man LiCl mit der stöchiometrischen Menge AlH_2Cl in THF um, so entsteht aus dem Chloralan das Dichloralanat, 2.3a.



Wie das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt (Abb. 2.5 links) liegt aber 2.3a nicht als alleinige Spezies in Lösung vor. Die Multiplizität des Signals bei $\delta^{27}\text{Al} = 112.0$ ppm zeigt, daß es sich um 2.6a handelt. Die Unsymmetrie des Dubletts wird durch 2.2a und 2.3a hervorgerufen, wie man durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen aus Kapitel 2.2.1 belegen kann. Damit lassen sich die folgenden Gleichgewichte formulieren:



2.6a neigt aber kaum dazu in 2.8a und 2.3a zu disproportionieren, wie man an Hand der Spektren belegen kann. Das Signal von 2.8a ist nur als minimale Erhebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 100.8$ ppm im Signalfuß von 2.6a zu erkennen.

Mit zunehmender Verdünnung beobachtet man eine Verbreiterung des Signalfußes, was auf raschere Hydridübertragungen zurückzuführen ist. Eine Veränderung der Gleichgewichtslage läßt sich jedoch nicht feststellen.

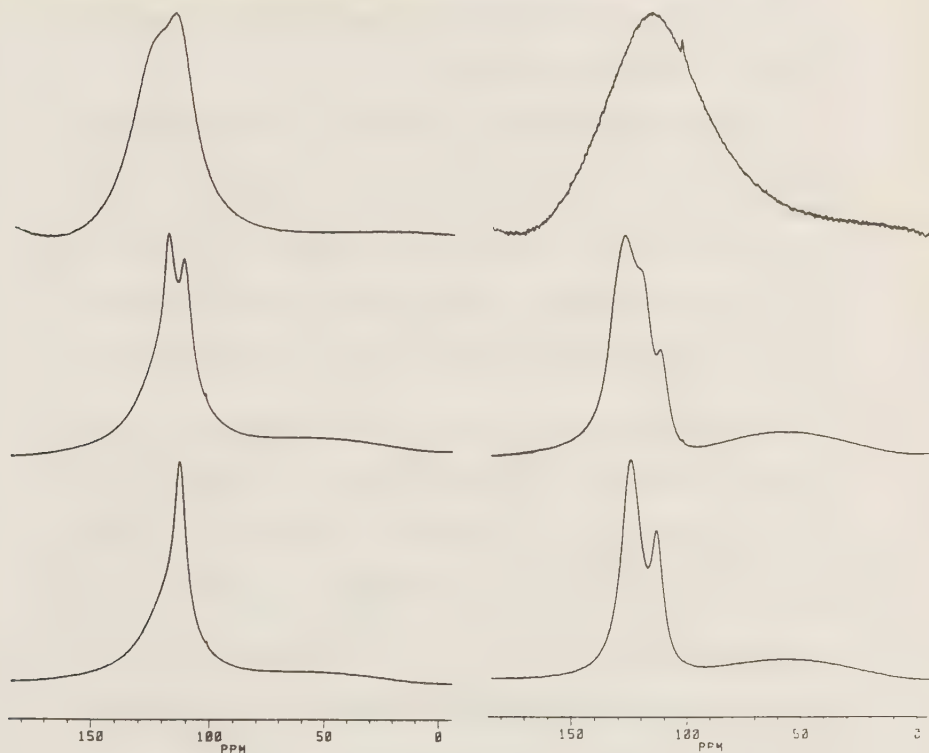


Abb. 2.5 ^{27}Al -NMR-Spektren einer 0.50 M Lösung von $\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$ in THF (links) und in Diglyme (rechts); entkoppelt, gekoppelt und bei 233 K (entkoppelt) (von unten nach oben)

Senkt man die Meßtemperatur ab, so beobachtet man im Spektrum (Abb. 2.5 oben links) bei 233 K eine deutliche Zunahme des Anteils von 2.2a und 2.3a, was die Folge einer Verschiebung des Gleichgewichts gemäß Gl. 2.14 nach links sein könnte. Daß die Integralmessung nicht die wahre Gleichgewichtslage zeigt, darf nicht außer acht gelassen werden. 2.8a kann man aber durch die Überlagerung mit dem Signal von 2.6a bei diesen Temperaturen nicht mehr beobachten. Die

Bildung von 1, die durch Disproportionierung von 2.2a nach Gl. 2.4 denkbar wäre, läßt sich jedoch auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachten.

Die Bildung der Chloralane macht verständlich, daß bei Umsetzungen von LiAlH_4 mit AlCl_3 in Diethylether im Molverhältnis 1 : 3 und 1 : 1 kein LiCl ausfällt, wie es bereits Ashby²⁾ beobachtete.

Untersucht man die Umsetzung 2.13 in Diglyme, so beobachtet man bei RT die Signale von 2.2a und 2.6a und ferner noch das von AlCl_4^- , 2.8a, mit sehr geringer Intensität (Abb. 2.5 rechts), sowie ein sehr breites Signal bei etwa $\delta^{27}\text{Al} = 50$ ppm, das sich mit zunehmender Verdünnung zu tieferem Feld verschiebt und sehr schnell an Intensität verliert. Hierbei handelt es sich möglicherweise um ein Austauschsignal verschiedener Chloralane. Weitere Verdünnungseffekte lassen sich nicht erkennen.

Mit sinkender Temperatur zeigt sich im ^{27}Al -NMR-Spektrum eine Überlagerung der beiden intensitätsstärksten Signale von 2.2a/2.3a und 2.6a. Gleichzeitig kann man in dem ^{27}Al -NMR-Spektrum AlCl_4^- , 2.8a, bei $\delta^{27}\text{Al} = 100.8$ ppm eindeutig nachweisen. Zudem tritt eine starke Verbreiterung ein, was möglicherweise auf eine Assoziation oder einen langsameren H/Cl -Austausch schließen läßt. Da das Signalmaximum zu höherem Feld verschoben ist, läßt sich auch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage gem. Gl. 2.14 nach rechts erklären.

2.3.2 Umsetzung von Dichloralan mit Lithiumchlorid

Setzt man zu einer Lösung von AlHCl_2 in THF die stöchiometrische Menge LiCl zu, so vereinfachen sich die ^{27}Al -NMR-Spektren nochmals (Abb. 2.6). Sie zeigen neben 2.6a nur noch 2.8a, das durch Disproportionierung gemäß Gl. 2.15 entstanden sein dürfte. Weitere Spezies lassen sich nicht erkennen.

Die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplungskonstante von 2.6a liegt mit 310 Hz deutlich über der des LiAlH_4 mit 175 Hz⁴⁾ oder der Alkoxy-⁶⁾ bzw. Aminoalane⁷⁾ mit bis zu 240 Hz. Die Zunahme läßt sich durch eine Erhöhung des s-Anteils im Al-Orbital der

Al-H Bindung erklären.

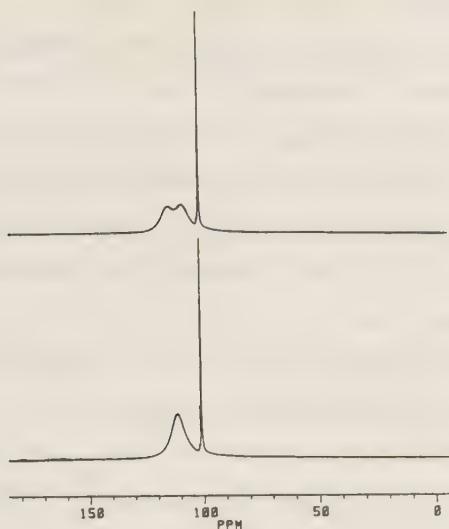


Abb. 2.6 ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_4 in THF (0.8 M)
 ^1H -entkoppelt (unten) und gekoppelt (oben)

Das Integrationsverhältnis von 2.6a zu 2.8a bleibt mit 78 : 22 über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich konstant. Auch eine Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturerniedrigung läßt sich nicht feststellen.

In Diglyme zeigen sich Gleichgewichtsverschiebungen als Folge sinkender Konzentration. Dabei nimmt der Anteil von 2.8a mit 15 % für eine 0.428 M Lösung auf 44 % für die 0.027 M Lösung zu. Das als Folge der Verschiebung zu erwartende Signal von 2.3a bei etwa 120 ppm läßt sich jedoch, wie in THF, nicht beobachten. Mit einer Halbhöhenbreite von 9 Hz für 2.7a ist das Signal noch bedeutend schmaler als in AlCl_3 -Lösungen in Diglyme¹¹⁾. Dies legt nahe, daß 2.8a an den Austauschreaktionen nicht oder nur wenig beteiligt ist. Mit 330 Hz ist die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ um 20 Hz größer als in THF. Demnach muß der s-Anteil im Al-Orbital der

Al-H Bindung größer sein. Ein derartiger Lösungsmittelleffekt konnte auch bei den Dimethylaminoalanaten^{7a)} beobachtet werden. Jedoch zeigte sich dort der umgekehrte Trend, d. h. in THF lag die größere Kopplungskonstante vor.

Wechselwirkungen zwischen dem Li^+ -Kation und den Chloralanaten lassen sich mittels der ^7Li -NMR-Spektroskopie beobachten. Wie die Abbildung 2.7 zeigt, wandern die $\delta^7\text{Li}$ -Werte (THF-Lösung) mit zunehmendem Gehalt an Cl-Atomen zu höherem Feld. Das umgekehrte gilt für die Aminoalanate⁷⁾. Diese Veränderung könnte seine Ursache in einem Übergang vom Kontaktionenpaar zum solvatisierten Ionenpaar haben.

In Diglyme läßt sich dagegen keine Veränderung der ^7Li -Verschiebungen erkennen. Hier liegt, wie beim LiAlH_4 , das solvatisierte Ionenpaar vor⁴⁾. Die gute Solvation des Li^+ -Kations könnte einer der Gründe dafür sein, daß die Gleichgewichte 2.14 und 2.15 in Diglyme gegenüber denen in THF verändert sind.

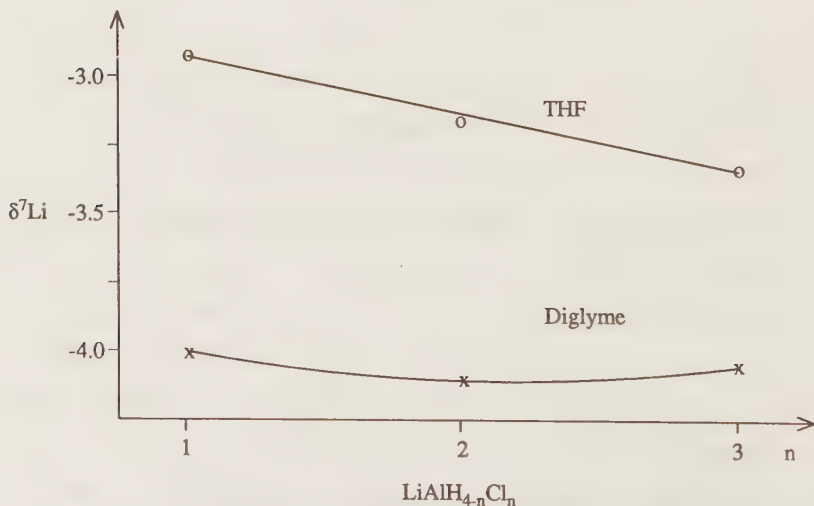


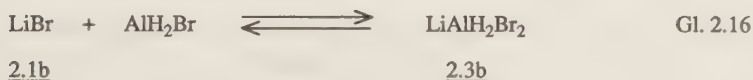
Abb. 2.7 Abhängigkeit der $\delta^7\text{Li}$ -Werte in den Chloralanaten $\text{LiAlH}_{4-n}\text{Cl}_n$ von n

2.4 Umsetzung von Bromalanen mit Lithiumbromid

2.4.1 Umsetzung von Monobromalan mit Lithiumbromid

LiBr ist in Diethylether löslich, und nach Ashby²⁾ erhält man bei seinem Umsatz mit AlH_3 analoge Ergebnisse, wie mit dem unlöslichen LiCl. Folglich sollte die Tendenz zur Komplexbildung mit der im Vergleich zu AlH_3 stärker aciden Verbindung AlH_2Br ausgeprägter sein.

Wie die ^{27}Al -NMR-Spektren (Abb. 2.8 links) von 1 : 1-Umsetzungen zwischen LiBr und AlH_2Br in THF zeigen, bilden sich Produktgemische verschiedener Bromalanate. Die Gleichungen 2.16 und 2.17 beschreiben das System.

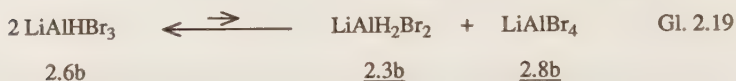


Dabei läßt sich 2.6b im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei 99 ppm eindeutig erkennen. Da die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung im gekoppelten Spektrum, im Gegensatz zu 2.6a (vgl. Kap. 2.3.1) nicht aufgelöst ist, finden hier raschere Hydridübertragungen statt. Neben 2.6b sollte auch 2.2b im Gleichgewicht vorliegen. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt, ist diese Hydridspezies in THF aber nicht stabil, und zerfällt weitgehend in LiBr und AlH_3 .



Der sehr breite Signalfuß ist ein Indiz für das Vorhandensein von AlH_3 . Vergleicht man das Spektrum der Abb. 2.8 in THF mit dem des AlH_2Br in Monoglyme, Abb. 1.5, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Neigung von

2.6b zu disproportionieren, ist wenig ausgeprägt, wie man aus dem sehr geringen Anteil an 2.8b im Spektrum bei $\delta^{27}\text{Al} = 77.5$ ppm erkennen kann.



Bei 255 K ist der Anteil von 2.8b im Gleichgewicht wegen der starken Verbreiterung der Hauptsignale nicht mehr zu erkennen. Eine Verschiebung der Gleichgewichte ist nicht zu erkennen.

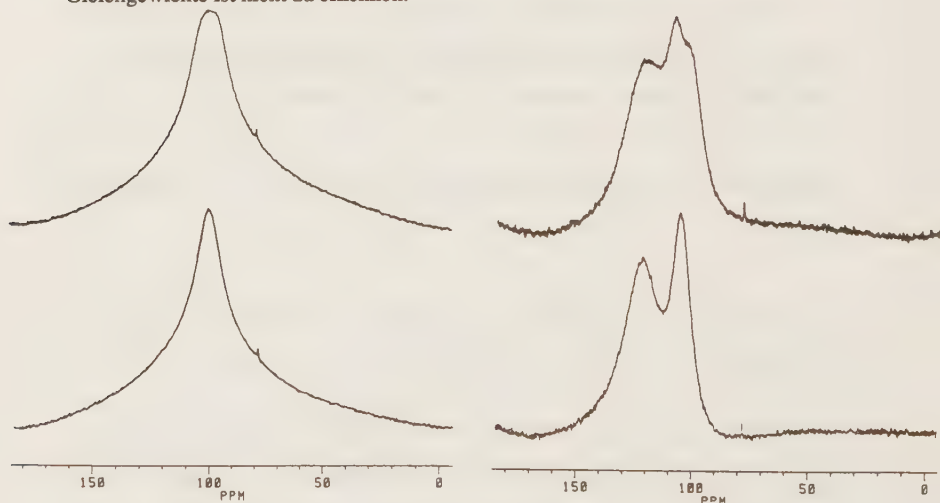


Abb. 2.8 ^{27}Al -NMR-Spektren von $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ in THF (0.50 M, links) und in Diglyme (0.064 M, rechts); ^1H -entkoppelt unten, gekoppelt oben

Im Gegensatz zu THF als Lösungsmittel ist der Komplex 2.2b in Diglyme stabil. Das vom Integral her größte Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 120.3$ ppm ist den Verbindungen 2.2b und 2.3b zuzuordnen. Die gegenüber dem Chlor geringere Elektronegativität von Brom wirkt sich auf die $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte nicht aus. Sie macht sich erst bei der noch höher bromierten Spezies 2.6b bemerkbar. Mit einer Verschiebungsdifferenz von 8 ppm zu höherem Feld, ist dieser Effekt deutlich zu erkennen. Die geringere Elektronegativität des Broms kommt auch in der kleineren $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplungskonstante zum Ausdruck. Sie ist mit 250 Hz um 80 Hz kleiner als

die entsprechende Chlorverbindung. Der s-Anteil im Al-Orbital ist damit aber immer noch größer als im LiAlH_4 ⁴⁾. Ein Einfluß der Konzentration macht sich in einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von 2.6b bemerkbar, der von etwa 17 % für die 0.50 M Lösung auf 43 % für die 0.032 M Lösung ansteigt. Eindeutig ist auch die Bildung von AlBr_4^- , 2.8b, das durch Disproportionierung von 2.6b nach Gleichung 2.19 entsteht.

Unterhalb einer Temperatur von 270 K werden die Signale im Spektrum nicht mehr aufgelöst.

2.4.2 Umsetzung von Dibromalan mit Lithiumbromid

Als relativ starke Lewis-Säure sollte AlHBr_2 Lithiumbromid glatt zu LiAlHBr_3 addieren. Wie aber bereits beim $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ in THF festgestellt, ergeben sich hierbei Effekte, die auch beim LiAlHBr_3 in THF zum Tragen kommen.

Bereits die 0.50 M Lösung zeigt eine Verschiebung des Signals von 2.6b ($\delta^{27}\text{Al} = 92$ ppm) um etwa 7 ppm zu höherem Feld (Abb. 2.9). Dieser Abschirmungsgewinn nimmt mit abnehmender Konzentration bis auf 17 ppm zu, bis man bei einer 0.064 M Lösung nur noch 1 Signal mit einem breiten Fuß erhält. Dies zeigt deutlich, daß mit abnehmender Konzentration die Austauschprozesse gegenüber der NMR-Zeitskala rascher werden. Dies bestätigt auch die Zunahme der Halbhöhenbreite von 2.8b von 13 Hz auf 78 Hz. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von Austauschsignalen bei RT ist der Befund, daß sich diese Prozesse bereits bei 268 K einfrieren lassen. Bei dieser Temperatur zeigen die chemischen Verschiebungen der Verbindungen die typischen Werte, ohne daß eine Kopplung beobachtbar wird.

Die Spektren der Abb. 2.10 in Diglyme entsprechen den Spektren von THF-Lösungen. Neben den Signalen von 2.6b und 2.8b läßt sich noch ein 3. Signal geringer Intensität bei $\delta^{27}\text{Al} = 85.3$ ppm beobachten. Diese Verschiebung entspricht der von AlBr_3Cl^- , dessen Bildung sich durch die Anwesenheit von Cl^- -Spuren im AlHBr_2 erklären läßt.

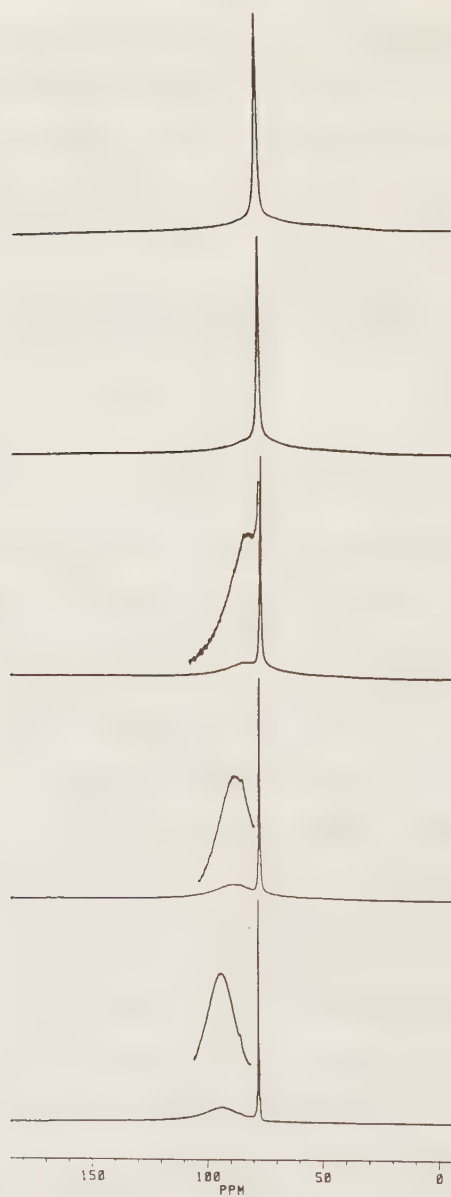


Abb. 2.9 ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlHBr_3 in THF in Abhängigkeit von der Konzentration: 0.50 M, 0.25 M, 0.125 M, 0.063 M, 0.032 M (von unten nach oben)

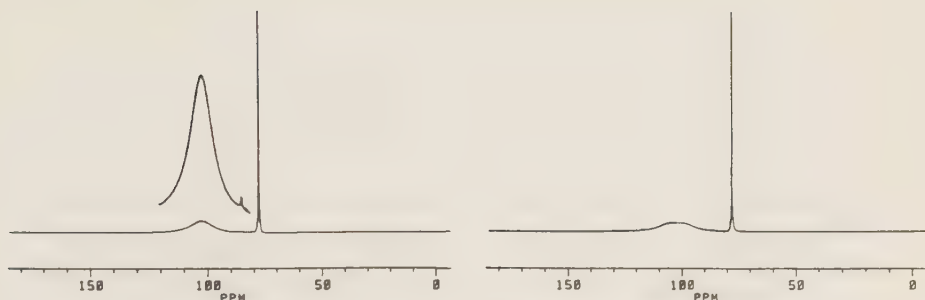


Abb. 2.10 ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_3Br (0.50 M) in Diglyme; entkoppelt links, gekoppelt rechts

In der Reihe der Bromalanate läßt sich, wie bei den Chloralanaten, mit zunehmenden Bromgehalt eine Verschiebung der $\delta^7\text{Li}$ -Werte in THF zu höherem Feld feststellen (Abb. 2.11). Dabei entspricht der Wert für LiAlH_3Br dem des LiBr in THF. Die Differenz der $\delta^7\text{Li}$ -Werte zwischen $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ und LiAlHBr_3 ist mit 0.43 ppm mehr als doppelt so groß, wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen. Hier ist, wie bei den Chlorverbindungen, eine zunehmende Solvation des Lithiums zu beobachten, jedoch ist sie bei den Bromalanaten nicht so ausgeprägt, wie die $\delta^7\text{Li}$ -Werte belegen. Die schlechtere Solvation ist auch Hinweis auf Wechselwirkungen zwischen Li und dem Br der Alanate $\text{LiAlH}_{4-n}\text{Br}_n$ ($n = 2$ und 3). Auch Diglyme solvatisiert das Lithium in der Reihe der Bromalanate sehr gut. Dabei zeigt sich der größte Sprung mit $\Delta^7\text{Li} = 0.95$ ppm zwischen 2.2b und 2.3b. Der Endwert in der Reihe entspricht mit -4.03 ppm dem der Chlorverbindung. Dieser Wert wurde bei den Chloralanaten bei allen Gliedern der Reihe $\text{LiAlH}_{3-n}\text{Cl}_n$ beobachtet, es lag also immer ein solvatisiertes Ionenpaar vor.

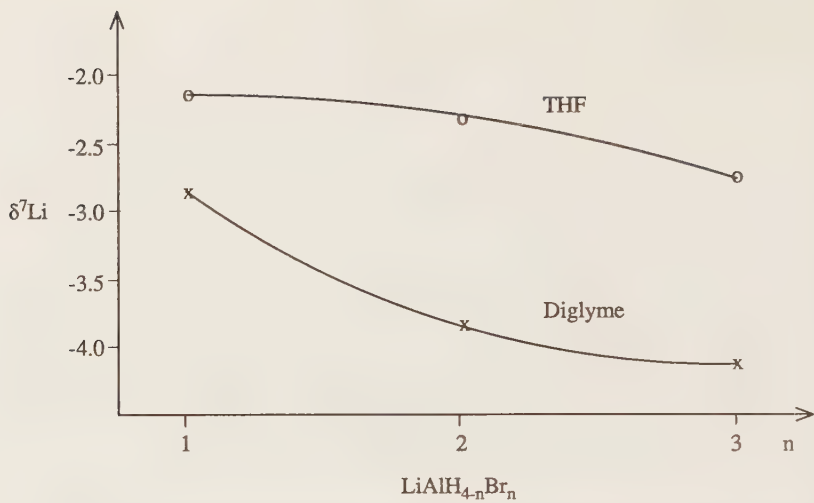
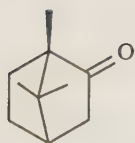
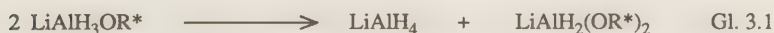


Abb. 2.11 Abhängigkeit der $\delta^7\text{Li}$ -Werte in den Bromalanaten $\text{LiAlH}_{4-n}\text{Br}_n$ von n

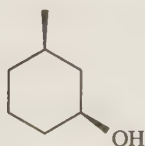
3 Reaktion von LiAlH_4 mit ein- und mehrwertigen Alkoholen

3.1 Einleitung

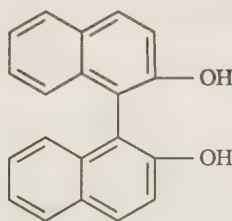
Seit der Entdeckung des LiAlH_4 durch Finholt, Bond und Schlesinger im Jahre 1947¹⁾ wurden an diesem Komplexhydrid zahlreiche Modifikationen vorgenommen, um seine Selektivität als Reduktionsmittel zu erhöhen²⁾. Die ersten Untersuchungen zur stereoselektiven Reduktion mit modifizierten Lithium-hydridoaluminaten gehen auf Bothner-By³⁾ zurück, der einen Komplex aus LiAlH_4 /Campher zur Reduktion von aliphatischen Ketonen benutzte. Die dabei erzielten optischen Ausbeuten waren jedoch schlecht. Der Grund dafür liegt in einer Disproportionierung der Alkoxyalanat-Komplexe nach Gl. 3.1, wobei auch achirales LiAlH_4 entsteht⁴⁾. Bei Aminoalkoholen ist diese Neigung weniger ausgeprägt⁴⁾. Ursache könnte die Koordination des Li-Atoms an das N-Atom des Aminoalkohols sein.



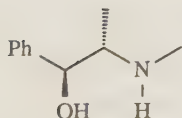
d-Campher



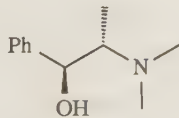
(-)-(S)-Menthol



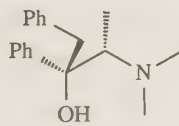
(R,R) bzw. (S,S) 1,1'-Binaphthol



Ephedrin



N-Methyl-Ephedrin



Darvonalkohol

Abb. 3.1 Optisch aktive Verbindungen zur Modifizierung von 1 als stereoselektives Reduktionsmittel

Abb. 3.1 zeigt einige Verbindungen mit denen LiAlH_4 modifiziert wurde, um stereoselektive Reduktionen zu bewerkstelligen. Dabei reichen die ee-Werte von wenigen Prozent⁵⁾ bis 100 %⁶⁾. Die Faktoren, die die Stereoselektivität kontrollieren, sind aber noch nicht verstanden. Der Hauptgrund dafür dürfte in der Komplexität des Systems liegen, denn in der Regel wird das chirale Reagens durch Umsetzung von LiAlH_4 mit dem chiralen Hilfsstoff erzeugt und ohne weitere Charakterisierung verwendet. Es sollte nun an einigen Beispielen untersucht werden, wie die erzeugten Reagenzien in Lösung vorliegen. Für diese Untersuchungen eignet sich besonders die Multikern-NMR-Spektroskopie, da dabei Lösungen untersucht werden, die man auch zur Reduktion einsetzt.

3.2 Reaktion von LiAlH_4 mit Aminoalkoholen

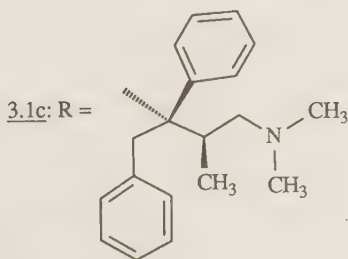
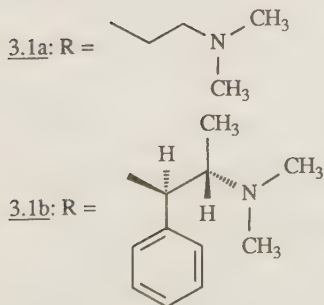
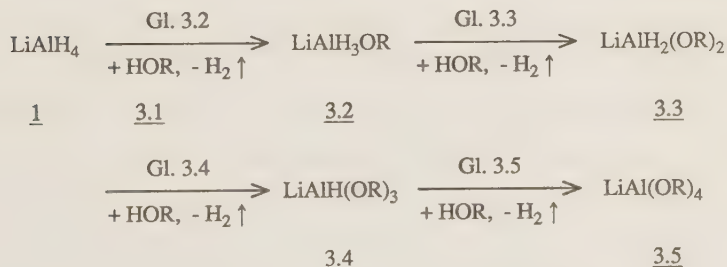
Durch Modifizierung von LiAlH_4 mit optisch aktiven Aminoalkoholen lassen sich bei der Reduktion von Ketonen gute chemische und optische Ausbeuten erzielen. Die ersten Arbeiten gehen auf Červinka und Belovsky⁷⁾ zurück, die hierbei auf Naturstoffe (z. B. Chinine) zurückgriffen und die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit⁸⁾ untersuchten. Die strukturellen Probleme der in Lösung vorliegenden Spezies wurden jedoch noch nicht gelöst.

Bereits Heřmánek⁹⁾ konnte für die Modifikation des $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_4$ mit verschiedenen Alkoholen ^{27}Al -NMR-spektroskopisch zeigen, daß in Lösung Gemische verschieden substituierter Alkoxyalanate $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ vorliegen. Die Wahl fiel dabei auf das $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -analoge zum LiAlH_4 , weil dann die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplungen beobachtbar werden, bedingt durch den gegenüber dem LiAlH_4 langsameren¹⁰⁾ Hydridaustausch. Das ermöglicht die zweifelsfreie Zuordnung der Signale. Er verwendete jedoch nur einfache Alkohole, die keine weitere funktionelle Gruppe im Molekül aufwiesen. Setzt man aber z. B. Dialkylaminoalkohole ein, dann besteht die Möglichkeit, daß das Lithium-Kation an den Stickstoff der Dialkylamino-Gruppe koordiniert. Dies könnte ein Grund für den erfolgreichen Einsatz von Dialkylaminoalkohol/ LiAlH_4 Komplexen für die

stereoselektive Synthese sein¹¹⁾. In dieser Arbeit wurde sowohl der Dimethylaminoethanol, sowie zwei chirale Aminoalkohole mit LiAlH_4 umgesetzt und ihre Lösungen NMR-spektroskopisch untersucht.

Erwärmt man Lösungen von Dialkylaminoalkoholen und LiAlH_4 in THF im Vakuum von -196°C , so setzt bereits unterhalb von -78°C eine heftige Reaktion unter H_2 -Entwicklung ein, die nach etwa 30 min vollständig beendet ist¹²⁾.

Aus Abb. 3.2 folgt, daß bei der Umsetzung von Dimethylaminoethanol zu LiAlH_4 $< 4 : 1$ stets Gemische verschiedenen substituierter Alkoxyalunate vorliegen, wobei sich das tetrasubstituierte Aluminat 3.5a erst bei einer $3 : 1$ Stöchiometrie beobachten läßt. Der letzte Reaktionsschritt erfolgt somit wesentlich langsamer als alle übrigen.



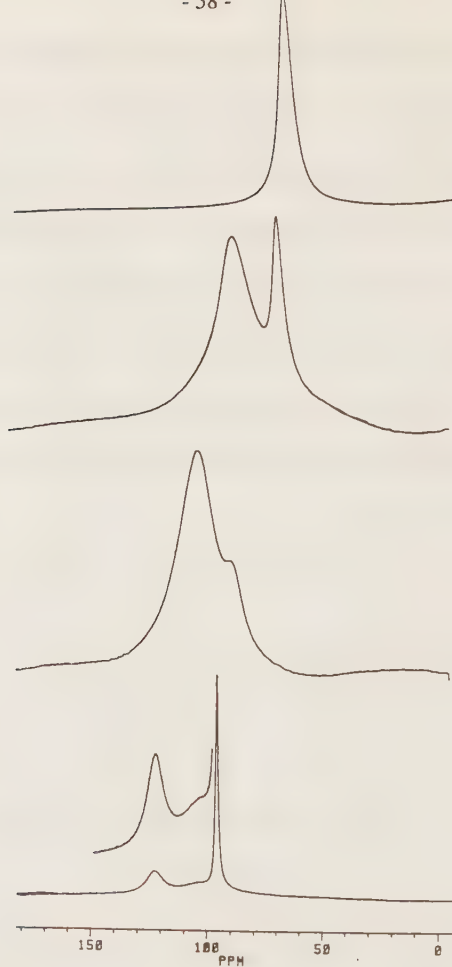


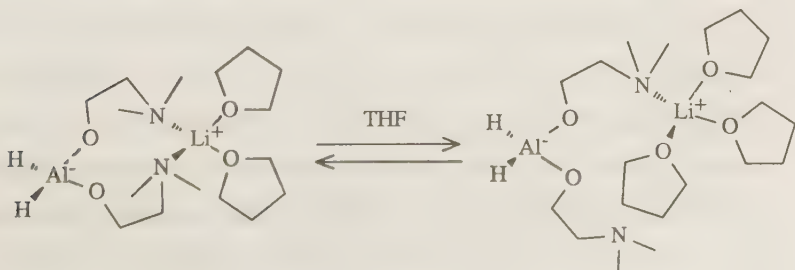
Abb. 3.2 ^{27}Al -NMR-Spektren der Umsetzung von LiAlH_4 mit 1, 2, 3 und 4 Mol Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (von unten nach oben)

Die Reihe der Alanate 3.2 bis 3.5 in THF ist durch eine zunehmende Verschiebung der ^{27}Al -Resonanz zu höherem Feld charakterisiert (Tab. 3.1, 3.2, 3.3). Dies entspricht Verbindungen des Typs $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ ⁹⁾. Die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplungskonstanten lassen sich im Gegensatz zu den

Lithium-Aminoalanaten¹³⁾ nicht ermitteln. Dies ist Hinweis auf relativ raschen Hydridaustausch. Die Gleichgewichtslage bei der Umsetzung der verschiedenen Aminoalkohole 3.1a bis 3.1c mit LiAlH_4 ist bei gleicher Stöchiometrie bezüglich der ^{27}Al -NMR-Spektren ähnlich.

Führt man eine 1 : 1-Umsetzung des Darvonalkohols, 3.1c, mit LiAlH_4 in Diethylether durch, so entsteht bereits kurz nach Reaktionsbeginn ein voluminöser Niederschlag. In diesem beträgt das Verhältnis von Al : Hydrid = 1 : 3.2 und ist mit dem in Lösung nahezu gleich. Demgegenüber erhält man bei der 1 : 1-Umsetzung von N-Methylephedrin, 3.1b, mit LiAlH_4 in Diethylether eine klare Lösung. Die ^{27}Al -NMR-Spektren der etherischen Lösungen der Umsetzungen von 1 mit 3.1b und 3.1c weisen aber auch hier auf Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Hydridspezies hin, was sich durch die NMR-Spektren belegen läßt.

Bei den $\delta^7\text{Li}$ -Werten beobachtet man bereits bei der Umsetzung von LiAlH_4 mit 1 Mol Dimethylaminoethanol eine Verschiebung von $\Delta = 0.42$ ppm zu tieferem Feld, gegenüber der Lösung von 1 in THF. Die größte Entschirmung erfährt das Lithium mit $\delta^7\text{Li} = -2.30$ ppm jedoch bei einer 1 : 2-Umsetzung. Sie ist damit bedeutend größer, als bei den Dialkylaminoalanaten¹³⁾ (in THF). Dies legt nahe, daß das Li^+ -Kation bereits beim 1 : 2-Umsetzungsverhältnis an höchstens 3 Sauerstoffatomen und mindestens 1 Stickstoffatom koordiniert ist (vgl. unten). Im Durchschnitt wird sich dieses Verhältnis jedoch zugunsten des basischeren Stickstoffs nach links verschieben. Auch die ansteigende Halbhöhenbreite ist dafür ein Indiz.

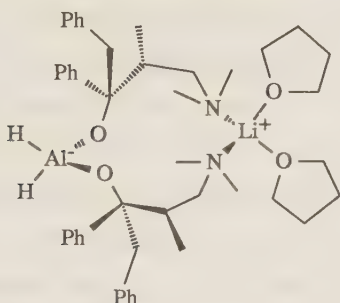


Da man stets nur ein ^7Li -Signal im NMR-Spektrum beobachten kann, sind die Fluktuation bzw. der Ligandenaustausch in der Koordinationssphäre des Lithiums gegenüber der NMR-Zeitskala rasch.

3.1b weicht in seinem Verhalten davon ab. Hier beobachtet man für das Produkt der 1 : 1-Umsetzung nur 1 Signal bei -2.56 ppm im ^7Li -NMR-Spektrum, aber bei der Erhöhung des Umsetzungsverhältnisses treten 2 intensitätsstarke Signale bei noch tieferem Feld auf, sowie ein Signal sehr geringer Intensität. Zudem sind die Signale für ^7Li -NMR-Spektren sehr breit (bis zu 18 Hz). Das Signal bei tiefstem Feld ($\delta^7\text{Li} = -1.52$ ppm) läßt sich einem Li-Kation zuordnen, an das 2 N-Atome und 2 O-Atome koordinieren, das bei höherem Feld ($\delta^7\text{Li} = -1.94$ ppm) ist von einem N-Atom und 3 O-Atomen umgeben. Somit liegen fast statische Verhältnisse vor. Die größte Verschiebung der ^7Li -Resonanz zu tiefstem Feld mit -1.51 ppm erfährt 3.5b. Durch die Koordination des Lithiums an den Aminostickstoff wird offenbar die Hydridübertragung verlangsamt. Dieses bestätigt sich für Diethylether als Lösungsmittel. So zeigt das Produkt der 1 : 1-Umsetzung eine Entschirmung der ^7Li -Resonanz von 1.2 ppm gegenüber der LiAlH_4 /Diethylether-Lösung, obwohl mehrere Al-Spezies vorliegen. Somit könnte in der Koordination des Lithiums an den Stickstoff der Grund für die besseren optischen Ausbeuten bei der Reduktion von Ketonen¹⁴⁾ gegenüber einfachen Alkoholen sein^{5,8)}. Aber auch die Ligandenaustauschreaktionen sollten verlangsamt werden¹⁵⁾, besonders wenn neben der Dimethylaminogruppe im Liganden noch weitere Aminofunktionen vorhanden sind¹⁶⁾. Bei letzterem werden optische Ausbeuten von bis zu 98 % ee für cyclische Ketone erreicht.

Diese Einschränkung der Austauschgeschwindigkeit der koordinierenden Moleküle am Li^+ nimmt bei 3.1c als Liganden am LiAlH_4 noch weiter zu. Erkennen kann man dies wiederum an den ^7Li -NMR-Spektren. Es treten bei sämtlichen Stöchiometrien nur 2 verschiedene Resonanzen auf. Die eine entspricht mit $\delta^7\text{Li} = -3.13$ ppm der von LiAlH_4 in THF, die andere deutet mit -1.81 ppm auf ein Li-Kation hin, das von zwei Stickstoff- und 2 Sauerstoffatomen koordiniert ist. Daß die Austauschreaktionen wiederum langsam sind, läßt sich an dem

Vorhandensein von beiden NMR-Signalen für die 1 : 2-Stöchiometrie belegen.



In Diethylether zeigt das Spektrum der Lösung der 1 : 1-Umsetzung nur 1 Signal, dessen Resonanz gegenüber 1 in Diethylether um 0.24 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Auch hier zeigen sich also Wechselwirkungen zwischen Li und N- bzw. O-Atomen. Die guten chemischen und optischen Ausbeuten lassen sich als Beleg dafür heranziehen¹⁷⁾. Obwohl die ²⁷Al-NMR-Spektren der Umsetzungen der Aminoalkohole mit LiAlH₄ für jede Spezies 3.2 - 3.5 ein Signal zeigen, lassen sich im ⁷Li-NMR-Spektrum immer weniger Signale beobachten. Der Grund hierfür liegt an Austauschreaktionen in der Koordinationssphäre des Lithiums. Sind diese Austauschreaktionen schnell, so beobachtet man ein Signal, sind sie langsamer können mehrere Signale auftreten.

Unverständlich bleiben die ee-Werte des Alkohols in Abhängigkeit vom Alter des Hydridreagens¹⁸⁾, da sich in den NMR-Spektren keine Veränderungen ergaben, oder ob eine homogene Lösung vorhanden ist¹⁹⁾. Auch zeigten sich bei dem Darvonalkohol analogen 1,3 Aminoalkoholen schlechtere optische Ausbeuten¹¹⁾.

Ob es sich bei den 2 Sauerstoff-Koordinationstellen um die aus dem Alkohols handelt, wie es Mosher¹⁹⁾ für Ether als Lösungsmittel formulierte, dürfte wohl für das THF nicht zutreffen, da das Lithium nicht so leicht desolvatisiert wird²⁰⁾.

Vergleicht man die ¹³C-NMR-Daten der Alanate 3.2a bis 3.5a mit denen

des freien Aminoalkohols 3.1a (Tab. 3.1), so beträgt die maximale Entschirmung 2 ppm für das α -C-Atom in 3.5a. Bereits beim β -C-Atom macht sich der Ersatz des Wasserstoffs im Alkohol durch das Aluminium nur noch geringfügig bemerkbar. Da sich aber alle ^{13}C -NMR-Signale der Alanate 3.2a bis 3.5a in THF beobachten lassen, muß der Ligandenaustausch, im Gegensatz zu den Dialkylaminoalanaten in Ether¹³⁾, langsamer sein. Gleiches gilt auch für 3.1b, jedoch zeigt sich hier beim β -C-Atom mit bis zu 3 ppm Entschirmung ein deutlich größerer Effekt. Die größte Verschiebung zu tiefem Feld mit 5 ppm erfährt jedoch das i-C-Atom im Phenyl-Ring, was durch seine Nachbarschaft zum α -C-Atom verursacht sein könnte. Die für die Alanate der Verbindungen 3.1a und 3.1b erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren zeugen davon, daß die entsprechenden C-Atome magnetisch äquivalent sind. Für die entsprechenden Verbindungen von 3.1c trifft dies jedoch nicht mehr zu. So erhält man für das α -C-Atom von 3.5c mehrere Signale unterschiedlicher Intensität. Aufgrund dieser magnetischen Nichtäquivalenz und dem Vorhandensein mehrerer Spezies in Lösung lassen sich für die entsprechenden Verbindungen 3.2c bis 3.4c keine Zuordnungen treffen.

Die ^1H -NMR-Spektren lassen sich nur für die Verbindungen 3.5a und 3.5b interpretieren, da für die anderen Alanate 3.2 - 3.5 die Signale teilweise überlagert und von ähnlicher Intensität sind, so daß eine Zuordnung zu den entsprechenden Verbindungen nicht sicher ist. Die Verschiebungsänderungen betragen maximal 0.28 ppm zu tieferem Feld und entsprechen damit einem Bereich, wie er für die Aminoalanate¹³⁾ typisch ist.

Tab. 3.1 NMR-spektroskopische Daten der Alanate 3.2a bis 3.5a in THF
im Vergleich mit 1 in THF bzw. 3.1a in C₆D₆ (δ in ppm)

Verb.	δ ²⁷ Al	δ ¹³ C			δ ¹ H			δ ⁷ Li
		OCH ₂	NCH ₂	CH ₃	OCH ₂	NCH ₂	CH ₃	
<u>1</u>	96.3							-3.20
<u>3.1a</u>		62.0	59.6	45.7	3.46	2.24	2.04	
<u>3.2a</u>	123.0	63.1	60.6	44.8	*			
<u>3.3a</u>	104.6	62.2	58.7	44.8	*			
<u>3.4a</u>	85.8	63.5	59.1	45.3	*			
<u>3.5a</u>	65.9	64.0	60.4	45.6	3.74	2.28	2.10	-2.43

*) Die ¹H-NMR-Daten der Alanate 3.2a bis 3.4a entsprechen weitgehend denen von 3.5a.
Es treten dicht nebeneinander liegende Signale auf, deren Zuordnung nicht möglich ist.

Tab. 3.2 NMR-Spektroskopische Daten der Alanate 3.2b bis 3.5b in THF
im Vergleich mit 3.1b in CDCl₃ (δ in ppm)

Verb.	δ ²⁷ Al	δ ¹³ C							
		OCH	NCH	NCH ₃	CH ₃	i-C	o-C	m-C	p-C im Ph
<u>3.1b</u>		72.2	65.4	42.9	9.8	142.4	127.9	125.8	126.7
<u>3.2b</u>	122.0	72.6	-	43.5	11.0	-	-	-	*)
<u>3.3b</u>	105	74.3	68.7	44.0	11.0	147.5	127.7	127.1	126.0
<u>3.4b</u>	80	73.0	68.6	43.0	10.2	147.5	127.6	126.8	126.1
<u>3.5b</u>	61.0	73.7	68.5	42.8	9.8	147.9	127.6	126.8	126.8
	δ ⁷ Li	δ ¹ H							
		OCH	NCH	NCH ₃	CH ₃	Ph			
<u>3.1b</u>		4.86	2.40 - 2.50	2.25	0.78	7.20 - 7.30			
<u>3.5b</u>	-1.51	5.11	ca 2.4	2.24	0.86	7.12 - 7.38			

*) Die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 3.2b bis 3.4b wurden aufgrund der Signalintensitäten abgeschätzt. Bei den ¹H-Spektren war keine Zuordnung möglich.
Die NMR-Daten von 3.5b in C₆D₆ weichen nur geringfügig ab.

Tab. 3.3 NMR-spektroskopische Daten von 3.2c - 3.5c in THF (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^7\text{Li}$	$\delta^1\text{H}$					
			CH_2Ph	CHMe	CH_2N	NCH_3	CH_3	Ph
<u>3.1c</u>			3.25	1.75 - 2.10	2.15	2.17	0.88	7.17 - 7.61
<u>3.2c</u>	ca 120							
<u>3.3c</u>	ca 105							
<u>3.4c</u>	82							
<u>3.5c</u>	66	-1.80	*)	*)	1.93	2.24	1.20	7.20 - 7.80

Eine Zuordnung der ^{13}C -NMR-Daten ist nicht möglich.

*) Die Signale sind von dem des Lösungsmittels verdeckt

3.3 Reaktion von LiAlH_4 mit 2-wertigen Alkoholen und Alkylaminodiolen

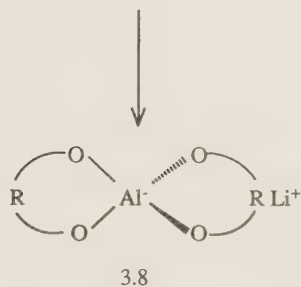
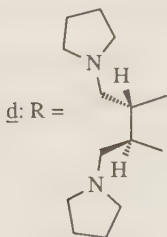
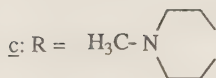
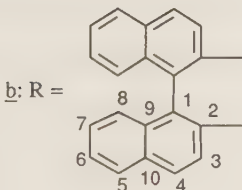
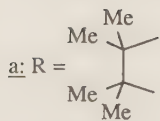
3.3.1 Umsetzung mit Diolen

Eine Reihe von Diolen wurde bereits zur Modifizierung von LiAlH_4 benutzt. So hat etwa Landor²²⁾ den Gebrauch von Glucosederivaten als LiAlH_4 -Modifizierungsmittel ausführlich studiert. Auch andere bidentate Liganden, wie etwa Mannitolderivate²³⁾, cis-Pinandiol²⁴⁾ oder Terpendiole²⁵⁾, wurden untersucht. Dies geschah unter der Annahme, daß durch bidentate Liganden die Neigung der $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ -Komplexe zur Disproportionierung abnimmt. Die erreichten ee-Werte überschritten für die angegebenen Liganden nur sehr selten 30 %.

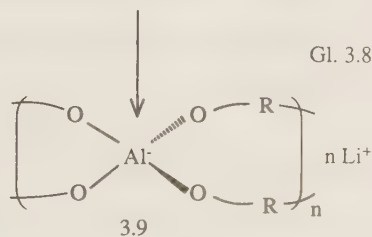
Taut man Lösungen von LiAlH_4 in THF mit den Diolen 3.6 auf, so setzt auch hier unterhalb von -78°C eine heftige H_2 -Entwicklung ein. Bei dieser Temperatur entstehen klare Lösungen.



Gl. 3.7



Gl. 3.8



Bei der Umsetzung von Pinakol mit LiAlH_4 lassen sich nur 1 und 3.8a ^{27}Al -NMR-spektroskopisch bei RT nachweisen. Offensichtlich neigt 3.7a besonders leicht dazu in die beobachteten Verbindungen zu disproportionieren.

Die Eigenschaft, daß Diole auch als verbrückende Liganden zwischen 2 Al-Atomen fungieren können, ist beim Pinakol bei dem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 nur schwach ausgeprägt. Dies erkennt man daran, daß aus einer Lösung nur sehr langsam, d. h. innerhalb von 5 Wochen, 50 % des Niederschlags von 3.9a ausfällt, und selbst nach 10 Wochen 3.8a in Lösung noch spektroskopisch nachweisbar ist.

Setzt man jedoch 3.6a im Molverhältnis 2 : 1 um, so bildet sich bereits beim Auftauen auf RT rasch ein Niederschlag von 3.9a. Aufnahmen von NMR-Spektren sind deshalb nur bei tiefen Temperaturen erfolgreich. Bei der 1 : 1-Umsetzung ist zwischen 1 und 3.8a ein Gleichgewicht vorhanden, wodurch eine

Weiterreaktion zu 3.9a unterdrückt ist.

Setzt man 1,1'-Binaphthol, 3.6b, mit LiAlH_4 um, so ist die Bildung von 3.7b begünstigt. Die Eigenschaft 3.9b zu bilden, ist gegenüber 3.8a wesentlich ausgeprägter. Aus der Analyse des Niederschlags ist jedoch ersichtlich, daß dieses Produkt noch Hydrid enthält, und somit kein reines 3.9b darstellt.

Noyori²⁶⁾ hat durch schrittweisen Austausch der Wasserstoffe des LiAlH_4 gegen eine Ethoxy-Gruppe und 3.6b ein komplexes Hydrid " $\text{LiAlH}(\text{OEt})(1,1'\text{-Binaphthoxy})$ " dargestellt, das aromatische Ketone und α,β acetylenische Ketone mit bis zu 100 % ee-Werten zu den Alkoholen reduziert. Führt man die Reaktion in der beschriebenen Weise durch^{26a)}, so beginnt trotz sehr langsamen Zutropfens von 3.6b in THF rasch ein Niederschlag von 3.9b auszufallen, was auch mit seinen gelegentlichen Beobachtungen übereinstimmt. Worauf dieser Effekt beruht, läßt sich jedoch nicht sagen.

Die ^{27}Al -chemische Verschiebung von 3.8a liegt mit 60.3 ppm im Bereich von Tetraalkoxyalanaten⁶⁾. Mit 41 ppm für 3.8b ist die Resonanz jedoch um nahezu 10 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese gute Abschirmung könnte zum einen auf die Sperrigkeit des Liganden, aber auch auf dessen Aromatizität zurückzuführen sein. Auch für 3.7b trifft diese Hochfeldverschiebung zu. Da hier jedoch nur 1 Ligand an 1 gebunden ist, ist der Effekt gegenüber Phenol als Vergleichsverbindung, auch nur halb so groß.

Eine Verlangsamung der Austauschgeschwindigkeit der Liganden in der Koordinationssphäre des Lithiums läßt sich für die 1 : 1-Stöchiometrie von 3.6a mit 1 im ^7Li -NMR-Spektrum erkennen. Dies zeigt sich zum einen in einem mit 30.8 Hz Halbhöhenbreite sehr breiten Signal, und zum anderen hat dieses Signal eine Schulter bei tiefem Feld. $\delta^7\text{Li}$ des Hauptsignals ist mit -2.94 ppm nur um etwa 0.20 ppm gegenüber LiAlH_4 in THF zu tieferem Feld verschoben. Das Produkt der 2 : 1-Umsetzung führt nur zu einem einzigen ^7Li -Signal. Daß hier ein Austauschsignal vorliegt, belegt das ^7Li -Spektrum bei 254 K: es tritt ein zusätzliches Signal bei -3.19 ppm auf. Zur Klärung wird ein Gleichgewicht vorgeschlagen, gemäß dem eine RO-Gruppe sowie 3 THF-Moleküle an das

Li-Atom gebunden sind ($\delta^7\text{Li} = -2.70$) bzw. 4 THF-Moleküle ($\delta^7\text{Li} = -3.19$).

Hingegen beobachtet man bei der Umsetzung von 1 mit 3.6b im ^7Li -NMR-Spektrum ein einziges Signal ($\delta^7\text{Li} = -3.22$ ppm, $h(1/2) = 3.9$ Hz); beide Daten entsprechen dem ^7Li -Signal von 1 in THF. Eine Koordination des Li-Atoms an den Liganden läßt sich daher ausschließen, was die schlechten optischen Ausbeuten als Reduktionsmittel erklären könnte^{26a}).

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 3.8a (Tab. 3.4) weisen für die 2 verschiedenen C-Atome jeweils zwei Signale im Verhältnis von etwa 3 : 1 auf. Dies läßt sich durch die Koordination des Li-Atoms an die RO-Gruppe erklären, wodurch die C-Atome magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Das Produkt der 2 : 1-Umsetzung zeigt bei 253 K sogar 4 Signale für die quartären C-Atome ($\delta^{13}\text{C} = 74.0, 74.7, 76.1, 77.4$ ppm, Verhältnis 1 : 3 : 1 : 1). Dies läßt sich möglicherweise mit den Austauschvorgängen des Lithiums erklären, die bei dieser Temperatur eingefroren werden, wodurch die ^{13}C -Kerne magnetisch nicht mehr äquivalent sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 3.6b zeigt einen Satz von Signalen. Ihre Verbreiterung geht auf Inhomogenitäten des Magnetfeldes zurück, da die Probe etwas Niederschlag von 3.9b enthielt. Mit 5.1 ppm ist der Abschirmungsverlust gegenüber 3.6b für C1 am größten. Bis auf C3 wirkt sich die Koordination von 3.6b nur geringfügig auf die ^{13}C -NMR-Daten aus.

Tab. 3.4 NMR-spektroskopische Daten von 3.8a, 3.7b, und 3.8b in THF im Vergleich zu 3.6a und 3.6b (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^{13}\text{C}$										$\delta^1\text{H}$
		q. C					CH ₃					CH ₃
<u>3.6a</u>	-	75.0					25.0					1.16
<u>3.8a</u>	60.3	75.0, 79.3 (3 : 1)					28.0, 27.1					1.00 breit
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	
<u>3.6b</u>	-	110.8	152.7	117.7	131.4	128.4	124.0*	127.5	124.2*	133.4	129.5	
<u>3.7b</u>	99.4	108.8	157.6	122.0	129.3	*1	124.7*	126.7	124.9*	135.0	*1	
<u>3.8b</u>	41											

* Zuordnung nicht gesichert

*1 Signale unter dem des C₆D₆

3.6a: C₆D₆ 3.6b: CDCl₃

Die ¹³C-NMR-Daten von 3.6b wurden unter zu Hilfe derer von β -Naphthol^[27] zugeordnet

3.3.2 Umsetzung mit Amindiolen

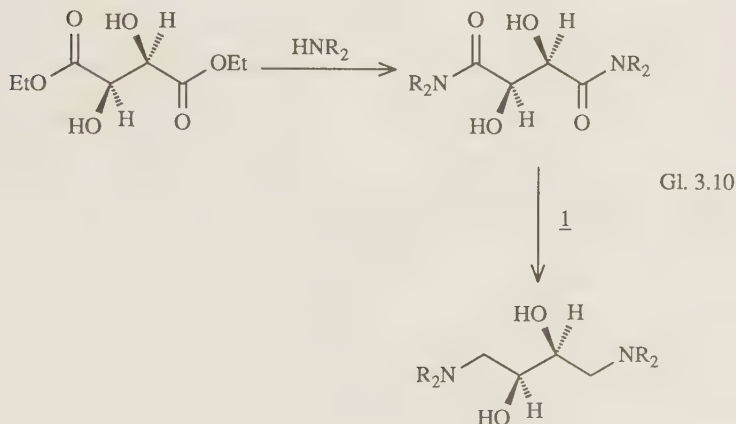
Chirale N-Alkyldiethanolamine und davon abgeleitete Derivate entstehen aus einem primären Amin und einem Ethylenoxid^[28], nach Gl. 3.9. Dabei können auch optisch aktive Verbindungen eingesetzt werden^[29].



Auf diese Weise hat Morrison^[30] verschiedene N-Alkyl-diethanolamine erhalten und zur Modifizierung von LiAlH₄ verwendet. Die bei der Reduktion von Ketonen erzielten optischen Ausbeuten reichten von 10 bis 82 %.

Eine andere Möglichkeit, eine Aminofunktion in den Liganden

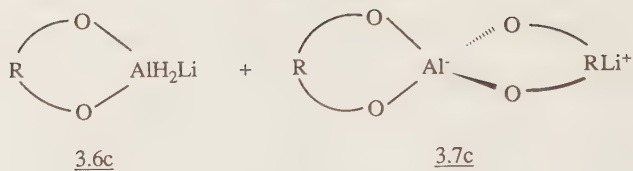
einzuführen, besteht darin, diese in eine Seitenkette einzubauen. Diesen Weg (Gl. 3.10) beschritten Seebach et al.³¹⁾ um zu optisch aktiven Derivaten, die sich von der Weinsäure ableiten, zu gelangen.



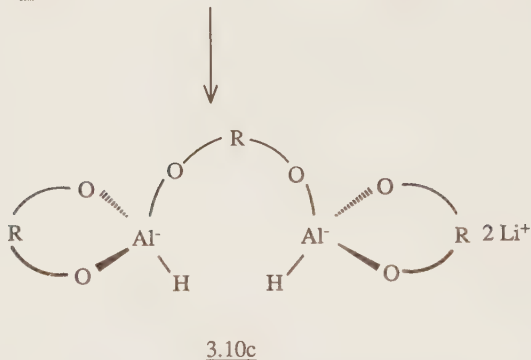
Die optischen Ausbeuten, die man mit einem entsprechend modifizierten LiAlH_4 erreicht, lagen nur bei sterisch anspruchsvollen Alkoholen (1-(1-Naphthyl)-1-ethanol, 1-(2,4,6 Trimethyl- phenyl)-1-ethanol) über 30 % ee.

Setzt man N-Methyl-diethanolamin, 3.6c, mit 1 um, so zeichnet sich die erhaltene Lösung durch ihre große Beständigkeit gegenüber der Bildung von 3.9c aus. Auch wenn man das Umsetzungsverhältnis auf 2 : 1 erhöht, entsteht kein 3.9c. Die Löslichkeit von 3.8c ist so gut, daß es aus einer Lösung in THF nicht auskristallisiert. Demgegenüber verhält sich 3.6d als Ligand mehr wie das von 3.6a abgeleitete Alkoxid, d. h. es bildet sich langsam 3.9d.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der 1 : 1-Umsetzung von 1 mit 3.6c zeigt neben 1 und 3.8c (sehr breit) auch das Signal eines Produkts in dem 3 Sauerstoffe an ein Aluminium koordiniert sind. Bestätigt wird dies durch die Aufspaltung zum Dublett im nicht entkoppelten Spektrum. Die Bildung der Spezies 3.10c könnte durch die Komproportionierung von 3.7c und 3.8c zu 3.10c erfolgen.



Gl. 3.11



Mit $\delta^{27}\text{Al} = 68$ ppm ist der Al-Kern von 3.10c jedoch ungewöhnlich stark abgeschirmt⁶⁾. Die für eine Spezies vom Typ 3.10c zu erwartende Dublettfeinstruktur ist nur angedeutet. Auch das Vorliegen eines Monoalkoxyalanats, $\text{LiAlH}_3(\text{OR})$, 3.11c, deutet sich im Spektrum bei $\delta^{27}\text{Al} = 118$ ppm an. Die Integrationsverhältnisse entsprechen nicht den wahren Verhältnissen, da die Intensität von 1 im Integral zu gering ist, was auf Relaxationsphänomene zurückzuführen sein könnte. So schwankt die Relaxationszeit des Al zwischen 10^{-3} und 1 s ³²⁾ und bewirkt dadurch einen Fehler in der Integralmessung.

Bei 3.6d als Modifizierungsmittel liegt das Gleichgewicht 3.7 bei 243 K auf der Seite von 3.7d. Hier hat möglicherweise die Bildung eines stabilen Fünfrings einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts. $\delta^{27}\text{Al}$ liegt in dem Bereich, den man erwartet (vgl. Tab. 3.18). Bei RT verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von 3.8d bzw. 3.9d.

Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Ion und den RO-Liganden in 3.6c lassen sich aufgrund der $\delta^7\text{Li}$ -Werte, entgegen den Annahmen von Morrison³⁰⁾, nicht erkennen. Demgegenüber liegen solche in 3.6d vor. Hierauf weist die starke Entschirnung hin ($\delta^7\text{Li} = -1.95$ ppm), und zum anderen ist die

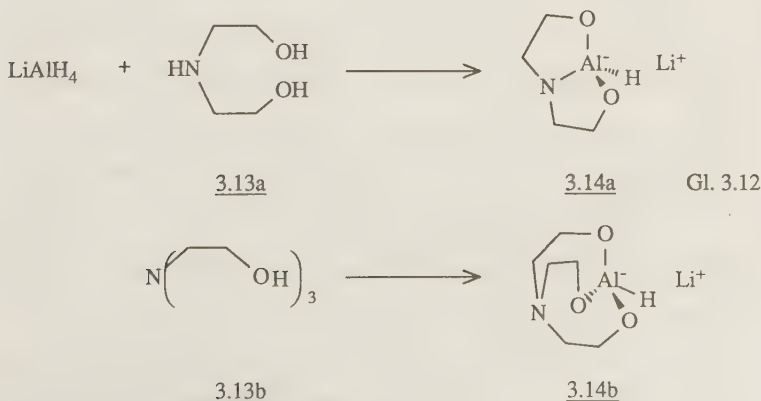
Halbhöhenbreite mit 60 Hz ungewöhnlich groß. Absenken der Meßtemperatur bis 243 K führt zu keiner signifikanten Änderung der Daten. Somit muß man Zwischenstufen bei der Reduktion annehmen, an denen das Lithium am Stickstoff koordiniert ist. Eine Koordination über der Sauerstoff, wie es Seebach^{31a)} formulierte, dürfte weniger wahrscheinlich sein.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der mit 3.6c und 3.6d modifizierten Alanate treten jeweils mehrere Signale für chemisch gleiche C-Atome auf. Diese magnetische Nichtäquivalenz dürfte auf verschiedene Konformationen der möglichen Ringe zurückzuführen sein. Eine Zuordnung ist deshalb nicht möglich. Ähnlich verhält es sich auch mit den ^1H -NMR-Spektren.

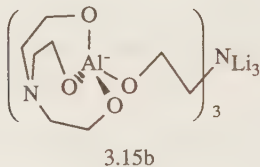
3.4 Reaktion von LiAlH_4 mit Di- und Triethanolamin

Derivate des Di- und Triethanolamins finden bislang kein Interesse als Liganden in modifiziertem LiAlH_4 bei der stereoselektiven Reduktion. Da sie jedoch als mehrzählige Liganden chelatisierend wirken, könnten sich hieraus neue Perspektiven für die stereoselektive Reduktion ergeben.

Bei der Reaktion der Amindiole 3.13 mit 1 könnten sich die komplexen Hydride 3.14a und 3.14b bilden.



Zwar wird bei den Umsetzungen die erwartete Menge H_2 frei, die ^{27}Al -NMR-Spektren belegen aber, daß 3.14a und 3.14b nicht in Lösung vorliegen. Das Spektrum zeigt neben dem Signal von 1 eines für 4-fach substituiertes Alanat. Hier müssen sich Ligandenverbrückte Alanate (z. B. 3.15b) bilden.



Die Gleichgewichtsreaktionen haben auch die Bildung polymerer Alanate zur Folge, die den Verbindungen 3.9 entsprechen. Die Bildung der polymeren Alanate ist vom Liganden abhängig. So bildet sich bei der Umsetzung von 1 mit 3.13a sehr rasch ein Niederschlag, während bei 3.13b dies sehr langsam geschieht. Der entstandene Niederschlag ist jedoch nicht mehr in Lösung zu bringen, was den polymeren Charakter unterstreicht. So verändert sich das Verhältnis aus dem Integral im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei 3.13b als Modifizierungsmittel innerhalb von 2 Monaten nur um wenige Prozent.

Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Kation und dem Liganden 3.13a sind aufgrund der 7Li -Resonanz schwach, wenn überhaupt ausgeprägt, δ^7Li entspricht nahezu der von 1 in THF. Für 3.13b sind Wechselwirkungen jedoch zu sehen. Der Platzwechsel von Li erfolgt im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch. Ein "Einfrieren" läßt sich durch Absenken der Meßtemperatur erreichen. So wächst aus dem Signal bei $\delta^7Li = -2.79$ ppm (30°C) zuerst eine Schulter heraus, aus der bei 241 K schließlich ein zusätzliches Signal bei -2.27 ppm wird. Wahrscheinlich erfolgt eine Koordination des Lithiums an den Aminstickstoff, wie bereits mehrfach beobachtet wurde¹³⁾.

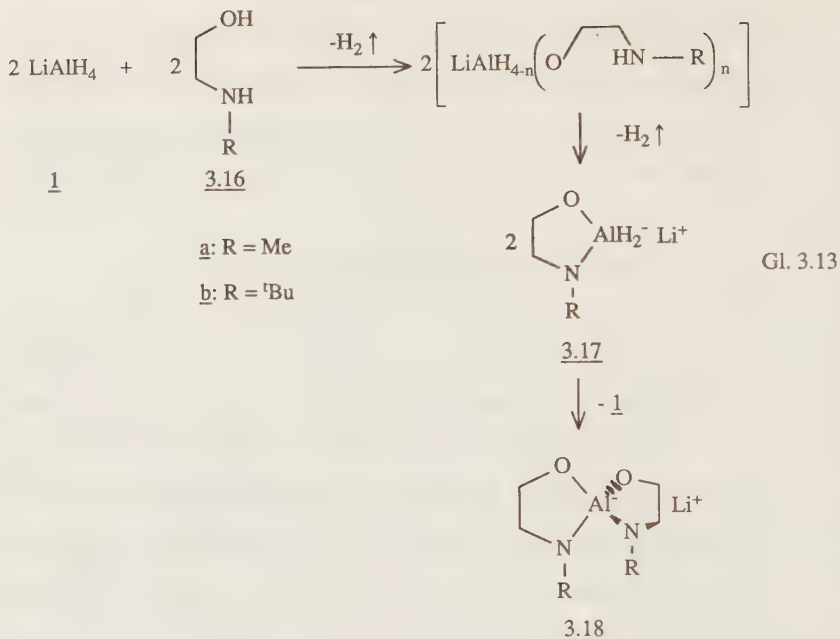
Die ^{13}C -NMR-Daten von 3.15b zeigen, daß die jeweiligen C-Atome magnetisch nahezu äquivalent sind, d. h. neben den Signalen bei $\delta^{13}C = 57.8$ und 53.7 ($\underline{CH_2O}$, $\underline{CH_2N}$) tritt jeweils noch eines um 0.4 ppm zu höherem Feld auf, das

etwa 1/10 der Intensität hat. Der Einfluß des Aluminiums macht sich aber bemerkbar, da beide Signale um über 3 ppm zu höherem Feld verschoben sind²⁷⁾. Von 3.15b ließ sich kein ¹³C-NMR-Spektrum aufnehmen, da die Lösung zu verdünnt war.

3.5 Reaktion von LiAlH₄ mit Alkylaminoethanolen

Abgesehen von 3.13a wurden bislang nur Aminoalkohole mit 1 umgesetzt, bei denen die Stickstofffunktion vollständig alkyliert war. Ist dies nicht der Fall, so stehen Protonen unterschiedlicher Acidität³³⁾ zur Verfügung. Dies sollte sich auf den Reaktionsablauf mit LiAlH₄ und die Gleichgewichtslage auswirken, da die Wasserstoffentwicklung in 2 Stufen, d. h. bei 2 verschiedenen Temperaturen, ablaufen könnte. Die erforderlichen, optisch aktiven Alkylaminoalkohole lassen sich entsprechend der Gl. 3.9 darstellen³⁴⁾.

Bringt man 1 mit 3.16a zur Reaktion, so vollzieht sich die Wasserstoffentwicklung tatsächlich in zwei Stufen. Unterhalb von 195 K reagieren die OH-Protonen, während die NH-Protonen, wegen ihrer geringeren Acidität, erst bei 228 K zur H₂-Entwicklung führen. Die gegenüber 3.16a größere sterische Hinderung am Stickstoff der Verbindung 3.16b macht sich in der noch höheren Reaktionstemperatur der NH-Protonen bei 273 K bemerkbar. Danach lassen sich folgende Gleichungen formulieren:



Zudem bildet sich aus dem Reaktionsprodukt von 1 und 3.16a rasch, d. h. beim Auftauen auf RT, ein Niederschlag des Polymeren von 3.18a, der aber mit 1 verunreinigt ist. Bei 3.16b ist dies nicht der Fall, Folge der organophilen ^tButyl-Gruppe und ihrer sterischen Wirkung.

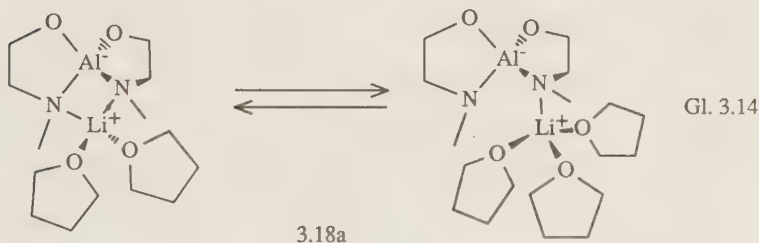
Die ²⁷Al-NMR-Spektren belegen, daß in den Lösungen neben der Verbindung 3.18 noch 1 vorliegt. In THF sind offenbar die Verbindungen 3.17 nicht stabil genug und erleiden daher eine Disproportionierung. Mit $\delta^{27}\text{Al} = 68$ ppm erreicht das Aluminium in 3.18a die Abschirmung von Tetraalkoxyalanaten⁹⁾. Bei 3.18b macht sich die sterisch anspruchsvollere ^tButyl-Gruppe im Spektrum bemerkbar. Die Al-Resonanz ist gegenüber der Methyl-Verbindung 3.18a um 30 ppm zu tieferem Feld verschoben ($\delta^{27}\text{Al} = 100$ ppm).

Während 3.18a sehr leicht zur Bildung schwerlöslicher, wahrscheinlich polymerer Alanate führt, unterbindet die ^tButyl-Gruppe in 3.18b eine Oligomerisierung. Aus einer Lösung in THF fällt bei RT nichts aus. Engt man die Lösung ein, so bilden sich in der Kälte farblose Kristalle, die sich problemlos

wieder lösen. Sie bestehen aus einem Gemisch von 1 und 3.18b.

Aufgrund der Eigenschaft, daß die Verbindungen 3.17 in Lösung nicht nachzuweisen sind, wird verständlich, warum die optischen Ausbeuten von Potapov³⁵⁾ für R = 1 Phenylethyl unter 10 % blieben.

In 3.18a koordiniert das Li-Atom an den Aminostickstoff, denn $\delta^7\text{Li} = -2.73$ ppm entspricht einer deutlichen Entschirmung im Vergleich mit $\text{Li}(\text{THF})_4\text{AlH}_4$. Die Halbhöhenbreite ist mit 23.4 Hz sehr groß, was fluktuierendes Verhalten belegt. Das System läßt sich bei 250 K teilweise einfrieren: Es liegen dann zwei Signale bei $\delta^7\text{Li} = -2.82$ und -2.52 ppm vor. Dieses Verhalten wird z. B. durch das Gleichgewicht 3.14 beschrieben.



Erzeugt man durch eine 1 : 2 Reaktion eine Lösung von 3.18a, dann tritt bei 231 K nur noch Koordination über 2 Stickstoffatome auf. Es läßt sich nur noch 1 Signal beobachten und dieses ist mit $\delta^7\text{Li} = -2.38$ ppm stark entschirmt. Demgegenüber tritt beim sterisch anspruchsvolleren 3.16b keine Koordination des Lithiums an den Stickstoff auf, wie es die ^7Li -Verschiebung mit -2.97 ppm belegt.

Wie man der Tabelle 3.5 entnehmen kann, lassen sich für 3.18a im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils 2 Signale für chemisch äquivalente C-Atome beobachten, die zudem eine große Verschiebungsdifferenz aufweisen. Dies könnte durch die Koordination des Li-Kations an das N-Atom hervorgerufen sein. Demgegenüber findet man bei 3.18b nur einen Satz von Signalen, die gegenüber 3.16b zu tieferem Feld verschoben sind.

Tab. 3.5 NMR-spektroskopische Daten von 3.18a (T = 264 K) und 3.18b (RT) in THF im

Vergleich zu 3.16a und 3.16b in C₆D₆ (δ in ppm)

Verb.	δ ²⁷ Al	δ ¹³ C						δ ¹ H		
		OCH ₂	NCH ₂	NCH ₃				OCH ₂	NCH ₂	CH ₃
<u>3.16a</u>	-	60.2	54.3	36.0				3.45	2.44	2.17
<u>3.18a</u>	68	63.0	59.6	57.7	55.3	40.1	37.6	-*	2.41	-
		OCH ₂	NCH ₂	NC	CH ₃					
<u>3.16b</u>	-	60.4	43.7	49.7	28.3			3.35	2.36	0.81
<u>3.18b</u>	100	62.8	46.8	50.3	30.4			-	2.75	0.95

3.16a in C₆D₆

3.16b in CDCl₃

* Signale unter Lösungsmittel THF

4 Reaktionen von LiAlH₄ mit Dialkylaminen

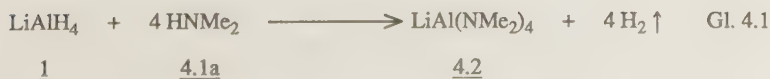
4.1 Einleitung

Bereits in meiner Diplomarbeit¹⁾ habe ich die Gleichgewichte von Lithium-dialkylaminoalanaten, die bei der Umsetzung von Dialkylaminen mit 1 entstehen, ²⁷Al-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei sind bei gegebenem Amin die Verhältnisse in THF und Diglyme als Lösungsmittel sehr ähnlich, während in Ether die Aminoalanate teilweise ausfallen. Die einzelnen Spezies LiAlH_{4-n}(NR₂)_n lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und der ¹J_{AlH}-Kopplung zuordnen. Verbindungen des Typs LiAlH₂(NR₂)₂ sind im Vergleich zu 1 am stärksten zu tiefem Feld verschoben, während die Signale der anderen Aminoalanate dazwischen liegen. Mit zunehmendem sterischen Anspruch desamins werden weniger Hydrid-Ionen substituiert. Endglieder der Reihe sind LiAl(NMe₂)₄, LiAlH(NEt₂)₃, LiAlH₂(NⁱPr₂)₂ und LiAlH₃tmp. Alle anderen Glieder der Reihen LiAlH_{4-n}(NR₂)_n liegen in Lösung nicht als einheitlich definierte Verbindung vor.

Bei der Reaktion der weniger sperrigen Amine mit 1 findet man im ⁷Li-NMR-Spektrum eine deutliche Entschirmung mit steigendem Amingehalt¹⁾. Für HNⁱPr₂ ist dieser Effekt nur sehr schwach ausgeprägt. Diese Tieffeldverschiebung läßt sich durch Wechselwirkungen des Li-Kations mit dem Elektronenpaar des Stickstoffs erklären, wobei das Li teilweise vom Ether desolvatisiert wird.

4.2 Röntgenstruktur von Lithium-tetrakis(dimethylamino)-alanatx2THF

Setzt man 1 mit 4 Mol HNMe₂ um, so erhält man bereits bei RT das Endglied der Reihe der Dimethylaminoalanate.



Die chemische Verschiebung im ^7Li -NMR-Spektrum mit $\delta^7\text{Li} = -2.88$ ppm deutet auf die Koordination von 2 Aminogruppen und 2 THF-Moleküle hin.

Bestätigt wird diese Annahme durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 4.2x2THF. Diese Verbindung kristallisiert aus Dibutylether in der Kälte durch teilweises Entfernen des THF. Die klaren Kristalle verlieren das gebundene THF langsam bei RT und zerfallen dabei zu einem weißen Pulver.

Die Molekülstruktur dieser Verbindung zeigt die Abb.4.1. Sowohl das Al- wie auch das Li-Atom sind von jeweils vier Liganden umgeben. Die beiden Li-O- und Li-N-Abstände sind mit 2.000 bzw. 2.130 Å (vgl. Tab. 4.1) jeweils gleich lang. Letztere liegen im Bereich, wie man sie für $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4^{(2)}$ findet. Die Summe der Ringinnenwinkel des LiNAlN - Vierrings zeigt mit 374.7° , daß dieser nicht völlig planar ist. Ungewöhnlich ist auch der mit 97.8° wesentlich unter dem Tetraederwinkel liegende O(1)-Li-O(2) Winkel, der aber auf den auf 123.6° aufgeweiteten O(2)-Li-N(3) Bindungswinkel zurückzuführen ist. Ursache dafür ist der Raumanpruch der Dimethylaminogruppe.

Die Sauerstoffatome der koordinierten THF-Moleküle sind als sp^2 -hybridisiert aufzufassen, denn die Summe der Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen beträgt nahezu 360° (O(1): 358.6° , O(2): 360°). Obwohl die Atome N(1) und N(3) tetrakoordiniert sind, entsprechen nur die C-N-C-Bindungswinkel dem des Tetraeder. Im Gegensatz dazu liegen die Atome N(2) und N(4) sp^2 -hybridisiert vor, was sich aus der Winkelsumme von fast 360° ableiten läßt (N(2): 355.5° , N(4): 359.9°). Die C-N-C-Bindungswinkel mit etwa 110° sind denen von N(1) und N(3) identisch. Die Bindungen dieser terminalen Dimethylaminogruppen zum Al-Atom sind deutlich kürzer als jene zu den Brücken-N-Atomen ($\Delta = 0.056$ Å) und gleiches gilt auch für die gemittelten NC-Abstände (NC: 1.463 Å, 1.458 Å). Dagegen entsprechen die Al-N-Abstände mit etwa 1.850 Å im $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4^{(2)}$ denen der terminalen Dimethylaminogruppen, obwohl hier alle NH_2 -Gruppen eine Koordination zum Lithium aufweisen. Al-N- π Bindungen spielen somit für die terminalen Me_2N -Gruppen keine Rolle. Sowohl

die terminalen als auch die brückenständigen Al-N-Bindungen sind im Vergleich zu Verbindungen des Typs $(R_2AlNR'_2)_3$ ³⁾ und $(Cl_2AlNMe_2)_2$ ⁴⁾, die Bindungslängen von 1.93 - 1.96 Å aufweisen, oder auch den kubanartigen Aluminiumimiden⁵⁾ deutlich kürzer. Mit 1.845 und 1.901 Å sind sie mit denen im $LiAl(NH_2)_4$ vergleichbar und damit noch deutlich länger als im monomeren $Al[N(SiR_3)_2]_3$ ⁶⁾.

Die Li-O-Abstände sind erwartungsgemäß kürzer als die Li-N-Bindungen. Mit 2.120 Å ist der gemittelte Li-N-Abstand mit dem von $LiAl(NH_2)_4$ praktisch identisch. Die gegenüber $LiP(C_6H_5)_2 \cdot 2THF$ ^{7a)} oder 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydrofuran-Tetramethylethylendiamin (1/1/1)^{7b)} längeren Li-O Bindungen sind Hinweis darauf, daß das THF in 4.2 nicht sonderlich stark gebunden ist, in Übereinstimmung mit der leichten Abspaltung bei RT.

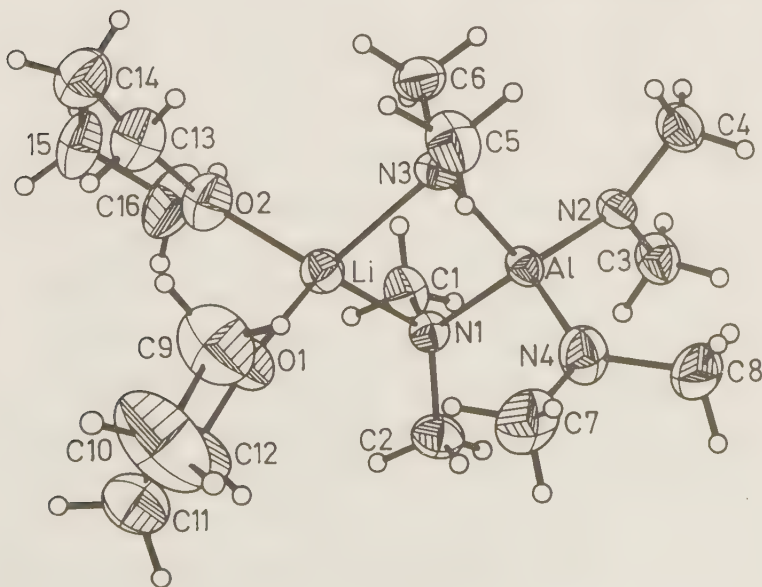


Abb. 4.1 ORTEP-Plot von $LiAl(NMe_2)_4 \cdot 2THF$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 30-prozentigen Wahrscheinlichkeit.

Tab. 4.1 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von 4.2.

Standardabweichungen in Klammern. Die Nummerierung entspricht dem ORTEP-Plot in Abb. 4.1.

Bindungslängen (in Å)

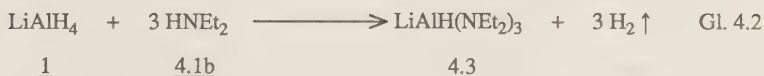
Al - N(1)	1.896(4)	N(3) - C(5)	1.473(6)
Al - N(2)	1.855(4)	N(3) - C(6)	1.461(6)
Al - N(3)	1.906(4)	N(4) - C(7)	1.459(8)
Al - N(4)	1.836(4)	N(4) - C(8)	1.458(8)
N(1) - C(1)	1.451(6)	Li - O(1)	2.005(8)
N(1) - C(2)	1.477(6)	Li - O(2)	1.985(9)
N(2) - C(3)	1.475(7)	Li - N(1)	2.130(9)
N(2) - C(4)	1.442(7)	Li - N(3)	2.131(9)

Bindungswinkel (in Grad)

N(1) - Al - N(2)	112.1(2)	O(1) - Li - O(2)	97.8(4)
N(1) - Al - N(3)	98.5(2)	O(1) - Li - N(1)	118.8(4)
N(1) - Al - N(4)	109.8(2)	O(1) - Li - N(3)	120.5(4)
N(2) - Al - N(3)	112.0(2)	O(2) - Li - N(1)	123.6(4)
N(2) - Al - N(4)	112.7(2)	O(2) - Li - N(3)	112.9(4)
N(3) - Al - N(4)	110.9(2)	N(1) - Li - N(4)	85.1(3)
Li - N(1) - Al	85.7(3)	C(5) - N(3) - C(6)	109.4(4)
Li - N(3) - Al	85.4(3)	C(7) - N(4) - C(8)	110.9(4)
C(1) - N(1) - C(2)	108.9(4)	C(9) - O(1) - C(12)	107.9(5)
C(3) - N(2) - C(4)	109.4(4)	C(13) - O(2) - C(16)	107.3(5)

4.3 Röntgenstruktur von Lithium-tris(diethylamino)-hydridoalanat

Erhöht man den sterischen Anspruch der Amino-Gruppe und geht zu Et_2N über, so bleibt die Wasserstoffentwicklung bei der Umsetzung von 1 mit Et_2NH , auch bei einem Überschuß an Amin, auf der Stufe von 4.3 stehen.



Aufgrund der ^7Li -NMR-Daten von 4.3 in Diethylether lassen sich auch hier Wechselwirkungen des Lithiums mit dem Aminstickstoff annehmen. Die leichte Bildung unlöslicher Lithiumdiethylaminohydridoalanate als eine Folge der leichten Verdrängbarkeit des Diethylethers aus dem Solvat-Komplex bei $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{OEt}_2$ ⁹⁾ läßt sich auch für 4.3 ausnutzen. Dies zeigt sich in der Bildung von solvatfreiem 4.3, das aber sehr leicht wieder in Lösung geht. Da Röntgenstrukturanalysen von Lithium-diethylaminohydridoalantaten bislang unbekannt sind, und die NMR-Daten keine eindeutige Aussage über ihre Struktur ergeben - insbesondere die Wechselwirkungen des Lithiums mit dessen Anion - sollte die Röntgenstruktur von 4.3b die Frage der Struktur beantworten.

4.3 kristallisiert aus einer Diethylether-Lösung in der Kälte in stäbchen- bis nadelförmigen, farblosen Kristallen, die an der Luft rasch zerfließen.

Bei 4.3 steht das Al-Atom im Zentrum (Abb. 4.2) eines stark verzerrten Tetraeders, dessen Spitzen 3 N- und ein H-Atom bilden. Mit 121° erfahren dabei die beiden N-Al-N(3)-Bindungswinkel eine besonders starke Verzerrung, die im Zusammenhang mit dem Hydrid-Wasserstoffatom zu sehen ist. Eine noch stärkere Verzerrung des Koordinationstetraeders liegt beim Lithium vor, dessen N(3)-Li-N(1)* Bindungswinkel bis zu 136.3° aufgeweitet ist. Daraus ergibt sich die in Abb. 4.3 dargestellte linear polymere Struktur einer unendlichen $\text{LiN}_2\text{Al}(\text{H})\text{NLi}$ -Kette, die parallel zur a/c-Ebene der Elementarzelle verläuft. Die Li- und Al-Tetraeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Eine lineare

Anordnung der Al und Li-Atome zu einer Li-Al-Li-Al Kette wird durch die Verzerrung der sie aufbauenden Tetraeder verhindert. Der Li-Al-Li* Winkel von 132.6° verhindert diesen linearen Aufbau der Li-Al-Li-Al Kette, denn der Al-Li-Al* Bindungswinkel ist mit 176.8° nahezu ideal. Grund für die Verzerrung ist der mit $1.518 \text{ \AA}$ gegenüber der Al-N-Bindung kurze Al-H Abstand, der jedoch für Al-H-Bindungen der Koordinationszahl 4 typisch ist ($1.50 - 1.53 \text{ \AA}$)¹⁰⁾.

Wie man der Tabelle 4.2 entnehmen kann, sind zwei der drei Al-N-Bindungen von 4.3 gleich lang, die dritte ist geringfügig kürzer. Dabei entsprechen die beiden gleich langen terminalen Al-N-Bindungen in 4.2x2THF den tetrakoordinierten N-Atomen in $(\text{HAlN}^i\text{Pr})_6\text{xAlH}_3^{10a)}$. Jedoch sind sie um bis zu $0.01 \text{ \AA}$ kürzer als in $(\text{Me}_2\text{AlNH}^i\text{Pr})_2^{11)}$ oder $(\text{X}_2\text{AlNMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)¹²⁾.

Im Gegensatz zu den Al-N-Bindungen unterscheiden sich die drei Li-N-Bindungen von 4.3 mit bis zu $0.01 \text{ \AA}$ doch signifikant. Die Werte sind um bis zu $0.020 \text{ \AA}$ länger als in Lithiumamiden und ihren Etheraten, aber auch länger als in TMEDA-Komplexen¹⁵⁾. Der Li-H-Abstand in 4.3 ist mit dem der Li-H-Al-Brückenbindung zu vergleichen^{10b)}, und liegt auch im Bereich der Abstände, wie man sie bei 1 findet¹⁴⁾.

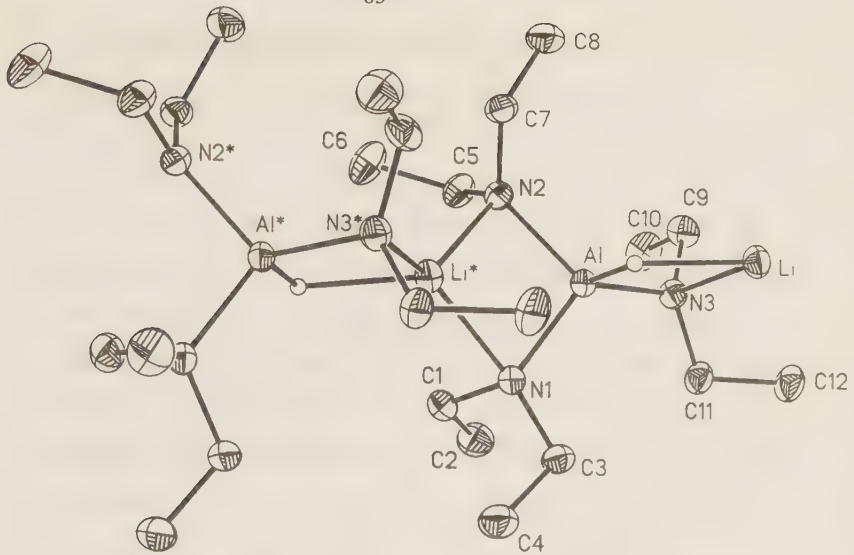


Abb. 4.2 Der ORTEP-Plot zeigt 2 Moleküle 4.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 30-prozentiger Wahrscheinlichkeit wiedergegeben. Die H-Atome der Methyl- und Methylen-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

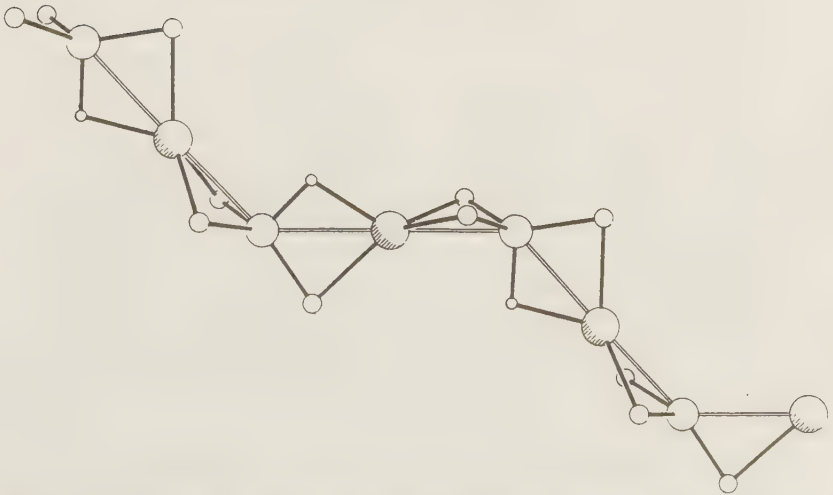


Abb. 4.3 Strang des polymeren LiAlHN_3 -Gerüst von 4.3. Kleine Kreise entsprechen H-Ionen, mittlere N-Atomen, große Al-Atomen, schattierte Kreise Li-Atomen.

Tab. 4.2 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von 4.3.

Standardabweichungen in Klammern. Die Nummerierung entspricht dem ORTEP Plot.

Bindungslängen (in Å)

Al - N(1)	1.872(2)	Li - H	1.951(20)
Al - N(2)	1.854(2)	Li - N(1)	2.171(4)
Al - N(3)	1.872(2)	Li - N(2)	2.241(4)
Al - H	1.518(20)	Li - N(3)	2.293(4)
Al - Li	2.709(4)	Al - Li	2.643(4)
N - C	1.470(3) - 1.489(3)	C - C	1.516 - 1.538(4)

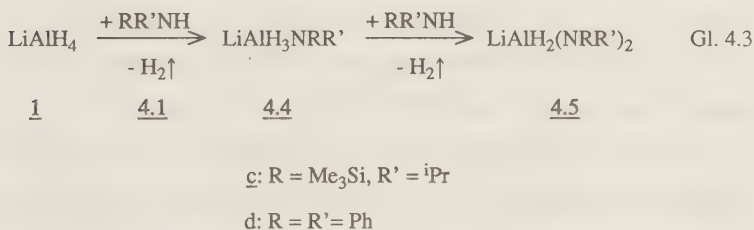
Bindungswinkel (in Grad)

N(1) - Al - N(2)	101.5(1)	Al - N(1) - C(1)	120.8(1)
N(1) - Al - N(3)	120.9(1)	Al - N(1) - C(3)	116.4(1)
N(1) - Al - H	103.1(7)	Al - N(1) - Li	81.3(1)
N(2) - Al - N(3)	121.1(7)	Al - N(2) - C(5)	117.9(1)
N(2) - Al - H	106.8(7)	Al - N(2) - C(7)	122.7(1)
N(3) - Al - H	101.4(8)	Al - N(2) - Li *	79.8(1)
Li - Al - Li *	132.6(1)	Al - H - Li	102.0(10)
Al - N(3) - C(9)	120.8(1)	N(3) - Li - H	76.2(6)
Al - N(3) - C(11)	119.2(1)	N(3) - Li - N(1) *	136.3(2)
Al - N(3) - Li	80.4(1)	N(3) - Li - N(2) *	129.4(2)
H - Li - N(1) *	118.6(6)	N(1) * - Li - N(2) *	81.7(2)
H - Li - N(2) *	119.3(6)		

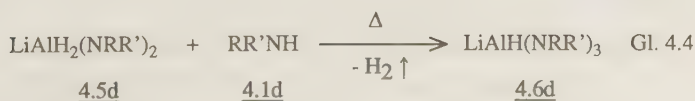
4.4 Umsetzung von LiAlH₄ mit Dialkylaminen

Bereits früher^{1,15)} konnte gezeigt werden, daß das Endprodukt der Reaktion von 1 mit einem sekundären Amin von dem sterischen Anspruch desamins abhängt. Die Grenze, daß man zum Disubstitutionsprodukt gelangt, liegt beim Diisopropylamin, während das sterisch noch anspruchsvollere Tetramethylpiperidin nur noch in einer 1 : 1-Stöchiometrie mit 1 reagiert.

Setzt man das sterisch etwas anspruchsvollere Amin 4.1c ein, so reagiert dies bei einer 2 : 1 Stöchiometrie innerhalb von 1 d zu 4.5c ab. Der Nachweis, daß die Stufe des Trihydrids 4.4c durchlaufen wird, läßt sich aus der 1 : 1-Umsetzung führen.



Auch bei dem gegenüber dem Diisopropylamin sterisch weniger anspruchsvollen 4.1d bleibt die Reaktion bei RT auf der Stufe von 4.5d stehen. Im Gegensatz zu 4.5c gelingt die Isolierung von 4.5d jedoch nicht (die Verbindung kristallisiert nicht) und verhält sich damit wie die entsprechende Isopropyl-Verbindung. Erhitzt man eine äquimolare Mischung von 4.1d und 4.5d mehrere Tage zum Sieden, so bildet sich das Monohydrid 4.6d.



Im Gegensatz zu 4.5d läßt sich 4.6d jedoch als Addukt mit 4 mol THF in

der Kälte isolieren. Dies gibt jedoch wie $\text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4 \times 2\text{THF}^{15a)}$ leicht THF ab.

Wie bei der Reaktion von 1 mit Diisopropylamin, so läßt sich auch bei der Reaktion mit 4.1c nicht zwischen den Verbindungen 4.4c und 4.5c im entkoppelten ^{27}Al -NMR-Spektrum unterscheiden, da die chemische Verschiebung der beiden Verbindungen nahezu identisch ist. Mit $\delta^{27}\text{Al} = 104.4$ ppm erreicht das Al in 4.5c die gleiche Abschirmung, wie die entsprechende Diisopropylverbindungen¹⁵⁾. Da das Gleichgewicht der 1 : 1-Umsetzung zwischen 4.1c und 1 zugunsten von 4.4c verschoben ist, kann man dessen $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung beobachten. Mit 171 Hz ist diese nur wenig kleiner als die von 1⁹⁾.

Bei dem Lithium-diphenylamino-trihydridoaluminat, 4.4d, erscheint das erwartete Triplett nicht aufgelöst. Die Austauschvorgänge der Liganden des Al müssen demnach gegenüber der NMR-Zeitskala rasch verlaufen. Zudem ist die ^{27}Al -Resonanz der Verbindungen 4.4d und 4.5d gegenüber 4.4c und 4.5c um 10 ppm zu tieferer Frequenz verschoben, was auch auf den geringeren sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Erhöht man den Substitutionsgrad von 4.5d weiter, so zeigt die ^{27}Al -NMR-Resonanz der Verbindung 4.6d mit $\delta^{27}\text{Al} = 99.0$ ppm eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld. Vergleichbare Aminoalanate zeigen einen Verschiebungsbereich von 114 - 120 ppm.

Die ^7Li -NMR-Spektren der Verbindungen 4.4, 4.5 und 4.6 zeigen keine Li-N-Wechselwirkungen an, was sich in ihrer Lage im Vergleich mit 1 ausdrückt. Auch die gleichbleibende Größe der Halbhöhenbreite bestätigt dies. Für die Verbindungen 4.4d, 4.5d und 4.6d beobachtet man sogar eine zunehmende Abschirmung. Dies läßt eine Koordinationszahl von größer als 4 vermuten, wie man sie für 1 in Diglyme erhält⁹⁾. Da aus einer Lösung von 4.6d in THF das Lösungsmitteladdukt mit 4 THF auskristallisiert und dieses in C_6D_6 die gleiche Verschiebung zeigt, bestätigt obige Annahme. Demgegenüber zeigten die anderen ^7Li -NMR-Spektren der Verbindung praktisch keine Veränderungen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen, daß die Austauschprozesse der Aminoalanate 4.4c und 4.5c langsam sind, da bei der 1 : 1-Umsetzung beide Signale zu erkennen sind. Gegenüber dem freien Amin tritt bei 4.4c und 4.5c eine

Entschirmung auf, jedoch liegt die Verschiebung noch innerhalb derer, wie man sie für Silyl-Amine findet¹⁶⁾.

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich zwischen den verschiedenen Substitutionsstufen unterscheiden. Mit $\Delta = 12.7$ ppm ist die Verschiebung des i-C von 4.4d zu tiefem Feld am größten und nimmt mit steigender Anzahl an Diphenylaminogruppen in $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{NPh}_2)_n$ ab. Auf die anderen C-Atome macht sich der Effekt weniger deutlich bemerkbar. Für den CH-Kohlenstoff in 4.1c ist dieser Effekt mit maximal 4.6 ppm deutlich weniger stark ausgeprägt.

Im ^1H -NMR-Spektrum macht sich die deutliche Verschiebung des Septetts der CH Protonen in der Verbindung 4.5c zu tiefem Feld bemerkbar. Die anderen Resonanzen ändern sich kaum.

Insgesamt ändern sich die Verschiebungen der Verbindungen 4.5c in 3THF und 4.6d in 4THF nur unwesentlich (von $\delta^7\text{Li}$ abgesehen) in C_6D_6 .

Lediglich das IR-Spektrum von 4.6d zeigt eine relativ scharfe Bande bei 1781 cm^{-1} für die Al-H-Valenzschwingung. Gegenüber der entsprechenden Ethyl-Verbindung ist sie um 60 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben¹⁷⁾. Bei den Verbindungen 4.5 treten 2 breite Banden auf, die gegenüber 1 zu höheren Wellenzahlen verschoben sind¹⁸⁾.

Tab. 4.3 NMR-spektroskopische Daten von 4.4c und 4.5c im Vergleich zu 4.1c in

Verb.	C ₆ D ₆ (δ in ppm)								
	δ ²⁷ Al	δ ²⁹ Si	δ ¹³ C			δ ¹ H			δ ⁷ Li
			<u>Me₃Si</u>	<u>MeC</u>	<u>CH</u>	<u>Me₃Si</u>	<u>MeC</u>	<u>CH</u>	
<u>4.1c</u>	-	1.10	0.5	28.0	43.0	s -0.06	d 0.95	m 2.89	
<u>4.4c</u>	104.9	-4.54	2.4	27.7	47.3	s -0.20	d 0.96	*	
<u>4.5c</u>	104.4	-6.38	4.4	28.4	47.6	s -0.15	d 1.01	s 3.80	
								-3.13	

Die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplung von 4.4c beträgt 171, die von 4.5c etwa 155 Hz.

*) unter dem Lösungsmittelsignal

Tab. 4.4 NMR-spektroskopische Daten von 4.4d, 4.5d und 4.6d im Vergleich zu 4.1d

(δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	$\delta^{13}\text{C}^{19)}$				$\delta^1\text{H}^{20)}$	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
			i-C	o-C	m-C	p-C			
<u>4.1d</u>	-	-	143.2	117.8	128.4	118.0	m 6.70-7.35	-	-
<u>4.4d</u>	114.6	-	155.7	122.7	128.1	116.7	-	-	-
<u>4.5d</u>	113.5	1200	155.1	123.3	128.1	117.2	m 6.35-6.87	-3.50	3.0
<u>4.6d</u>	99.0	1350	154.6	124.0	128.3	118.0	m 6.62-7.14	-3.59	3.1

5 Reaktion von LiAlH_4 mit Diaminen und die stereoselektive Reduktion von Ketonen

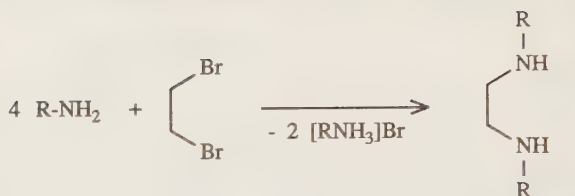
5.1 Einleitung

Wie bei den Diolen, so sollte sich auch bei Diaminen $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHR}$ ein Chelateffekt des zweizähnigen Liganden zeigen. Da bei gegebenem R der sterische Anspruch einer Dialkylamino-Gruppe R_2N größer ist, als bei einer Alkoxy-Gruppe RO , wurde vermutet, daß sich definierte Aminoalanate $[\text{RN}(\text{CH}_2)_2\text{NR}]\text{AlH}_2^-$ isolieren lassen, da sich die unter Wasserstoff-Entwicklung ablaufenden Substitutionsschritte stark unterscheiden, wie dies für Dialkylamine bereits gezeigt werden konnte¹⁾. In diese darstellbaren cyclischen Diaminoalanate sollte sich ein optisch aktives Liganden-Zentrum integrieren lassen. Daher wurden verschiedene Diamine mit dem LiAlH_4 umgesetzt, und die gebildeten Diaminoalanate dann NMR-spektroskopisch charakterisiert, denn auch bei diesen cyclischen Aminoalanaten besteht die Möglichkeit zur Disproportionierung. Wird 1,1'-Binaphthol eingesetzt und die erhaltenen Lösungen zur Reduktion verwendet, dann erhält man schlechte optische Ausbeuten²⁾. Die Einführung eines 2. einzähnigen Liganden erhöht hingegen die ee-Werte. Daher sollte auch ein 2. einzähniger Ligand in die cyclischen Diaminoalanate eingeführt werden und zur Erhöhung der ee-Werte beitragen. Besonderes Augenmerk sollte aber auf NMR-spektroskopisch einheitliche Produkte gelegt werden, damit sich ein Zusammenhang zwischen optischer Ausbeute und Reduktionmittel herstellen läßt.

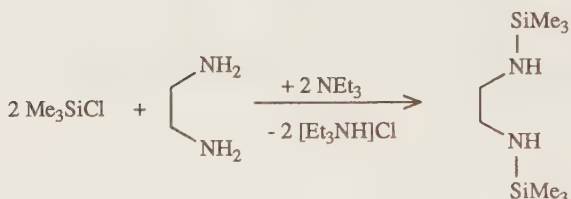
5.2 Umsetzung von LiAlH_4 mit Diaminen

5.2.1 Umsetzung von LiAlH_4 mit N, N' disubstituierten Derivaten des Ethylendiamins

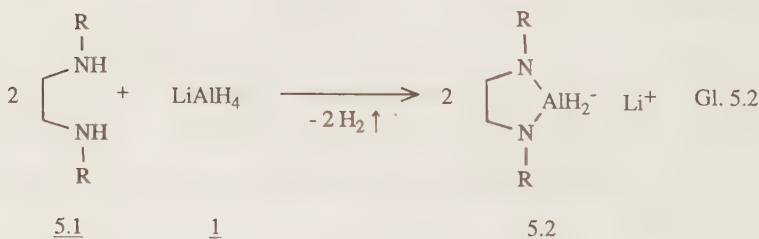
Derivate des Ethylendiamins sind aus einem Alkylamin und Ethylenbromid mit einer Hilfsbase leicht zugänglich³⁾, bzw. bei Silylaminen $\text{Me}_3\text{SiNH}(\text{CH}_2)_2\text{NHSiMe}_3$ aus Ethylendiamin und Me_3SiCl .



Gl. 5.1



Setzt man die Diamine mit 1 nach Gl. 5.2 um, so zeigt sich wie bei den Dialkylaminen¹⁾, eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom sterischen Anspruch des Restes R. Bei 1 : 1-Umsetzungen ist jedoch die Wasserstoffentwicklung auch in Gegenwart sperriger Substituenten R unterhalb von 0°C abgeschlossen, wie die entwickelte Wasserstoffmenge belegt⁴⁾.



a: R = Me

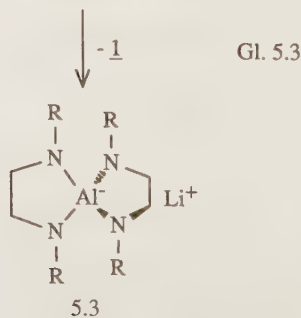
b: R = ⁱPr

c: R = (S) PhCHMe

d: R = ^tBu

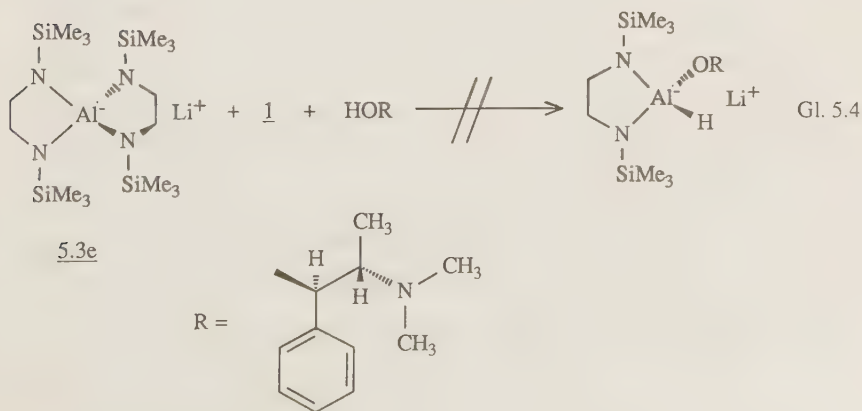
e: R = SiMe₃

f: R = Ph



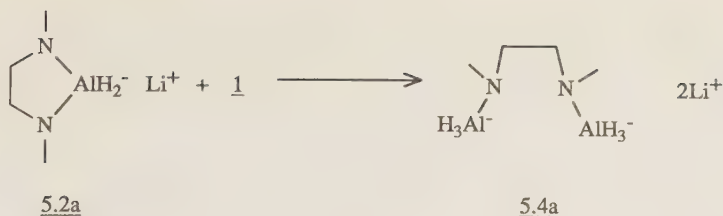
Man erhält Verbindungen 5.2, die aber gemäß Gl. 5.3 disproportionieren. Lediglich 5.2d, also die Verbindung mit der größten sterischen Hinderung, läßt sich als einzige Verbindung dieses Typs isolieren. 5.2d gleicht mit seinen Löslichkeitseigenschaften den Dialkylaminoalanaten¹⁾ $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$.

Setzt man den sterischen Anspruch des Restes R geringfügig herab, so zeigt sich bei dem Diaminoalanat 5.2e eine deutlich Neigung in 1 und 5.3d zu disproportionieren. Da in den ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von 1 mit 5.1e für äquivalente C-Atome des Amins mehrere Signale im Aminoalanat zu beobachten sind, muß sich die Disproportionierung nach Gl. 5.3 vollziehen. Gleiches gilt auch für das Amin 5.1c. Somit liegt in einer Lösung der 1 : 1-Umsetzung von LiAlH_4 mit 5.1c vorwiegend ein Gemisch von LiAlH_4 mit 5.3c vor. Dies könnte ein Grund dafür sein, weshalb die optische Ausbeute bei der Reduktion von Acetophenon mit diesem Reagens nur 10 % ee beträgt⁵⁾. Die Autoren setzten das Produkt der 1 : 1-Umsetzung von 5.1c mit 1 in Ether zwar noch mit $^t\text{BuOH}$ um, jedoch ist die Bildung des gewünschten Hydrids wenig wahrscheinlich (entsprechend Gl. 5.4). Setzt man nämlich anstatt 5.1c 5.1e ein, und benutzt als Alkoholkomponente das sterisch weniger anspruchsvolle N-Methylephedrin, so läßt sich das Monohydrid nach Gl. 5.4 nicht nachweisen.

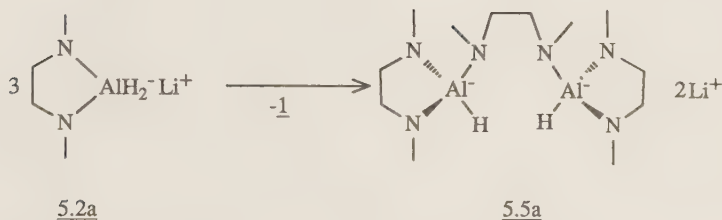


Die Stabilität von 5.3e ist sogar so groß, daß sich auch beim längeren Erhitzen unter Rückfluß keine Veränderung der Gleichgewichtslage zum Monohydrid nach Gl. 5.4 ergibt. Bei dem gegenüber 5.1c sterisch weniger anspruchsvollen ¹Propyl-Derivat 5.1b lassen sich nach der 1 : 1-Reaktion mit 1 5.3b und LiAlH₄ nachweisen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt das Amin 5.1f ein. Hier kann man neben 5.3f und LiAlH₄ auch 5.2f NMR-spektroskopisch nachweisen. Diese Eigenschaft von 5.2f scheint auf die geringere Basizität des PhN-Amid-Stickstoffs zurückzuführen sein, da der sterische Anspruch des Phenyl-Restes geringer ist, als der der anderen beiden Amine. Befinden sich Phenyl-Gruppen an der Ethyleneinheit, so tritt wieder eine Disproportionierung auf, wie Yamashita⁶⁾ ²⁷Al-NMR-spektroskopisch nachwies. Die mit diesem Reagens erzielbaren optischen Ausbeuten waren mit 2 % ee auch nach Zugabe von 1 Äquivalent Ethanol unbefriedigend, da auch in diesem Fall das Gleichgewicht der Gl. 5.4 entsprechend nicht auf der rechten Seite liegt. Würde man den Rest R am Stickstoff gegen ¹Butyl austauschen, bestünde die Möglichkeit einen neuen chiralen Liganden in das Alanat zu Li[tBuN(CHPh)₂NtBu]AlH₂ einzuführen. Damit läge ein Diaminoalanat vor, das nicht zur Disproportionierung neigt.

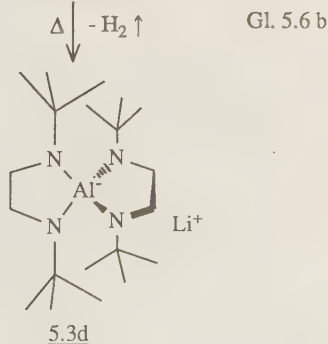
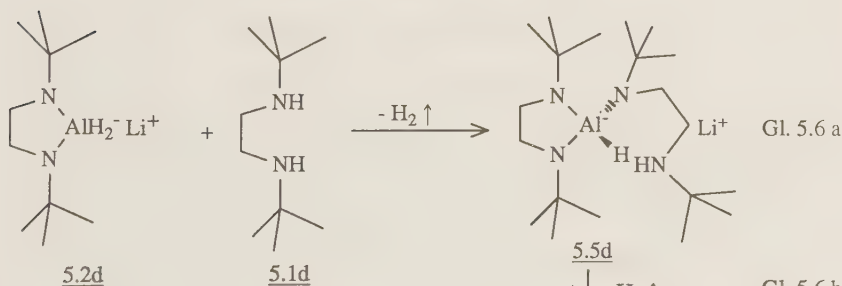
Setzt man N,N'-Dimethyl-ethylendiamin mit LiAlH₄ um, so tritt ähnlich wie bei den Kap. 3 besprochenen Diolen, ein Niederschlag auf. In diesem wurde das Verhältnis Al : H⁻ zu 1 : 2.17 bestimmt, und kommt dem der Verbindung 5.2a nahe, jedoch löst sich dieser Niederschlag in THF nicht mehr auf, Hinweis darauf, daß Ligandenverbrückte AlH-Gruppen vorliegen. Auch das ²⁷Al-NMR-Spektrum der Lösung zeigt Unterschiede im Vergleich mit den Produkten die oben beschrieben sind. Während bei Umsetzungen mit den Aminen 5.1b -5.1f nur die Produkte 5.2 bzw. 5.3 im NMR-Spektrum zu beobachten sind, findet man bei 5.1a auch Signale die sich 3- bzw. 1-fach substituiertem Alanat zuordnen lassen. Demnach müssen hier Gleichgewichte vom Typ 5.5 eine Rolle spielen.



Gl. 5.5



Wie erwähnt, läßt sich 5.2d als einzige Verbindung der Diaminoalanate isolieren. Setzt man diesem ein weiteres Äquivalent 5.1a zu, so hört die Wasserstoffentwicklung bei Raumtemperatur nach der Hälfte der berechneten Menge auf, entsprechend der Bildung zu 5.5d.



Das letzte Äquivalent H_2 entwich sehr langsam bei höherer Temperatur (8 d Rückflußkochen). Diese starke Abnahme der Reaktivität ist eindeutig sterisch bedingt.

Die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der Umsetzungsprodukte von 1 mit 5.1a liegen im gleichen Bereich wie die Dimethylaminoalanate^{1a)}. Die $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ -Kopplungen der cyclischen Aminoalanate 5.2 sind jedoch nicht aufgelöst. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Restes R am Diamin folgt bei den Verbindungen 5.3 eine Verschiebung zu höherem Feld. Dies entspricht den Dialkylaminoalanaten^{1b)}. Eine Ausnahme bildet jedoch 5.3e mit $\delta^{27}\text{Al} = 121.2$ ppm, dies dürfte jedoch auf (d-p) π Wechselwirkungen zwischen dem N- und Si-Atomen zurückzuführen sein. Sie haben zur Folge, daß die Elektronendichte an den Stickstoff-Atomen geringer wird, was sich in einer Entschirmung des Al-Kerns zeigt. Eine weitere Ursache ist in der freien Drehbarkeit um die C-C-Achse zu sehen. Ist diese Rotation gehindert, wie dies beim Diaminocyclohexan der Fall ist, so bleibt die Reaktion auf der Stufe von 5.2 stehen (vgl. folgendes Kapitel).

Bei den Dimethylaminoalanaten führt die Wechselwirkungen zwischen dem Li^+ -Kation und den Aminostickstoffen, zu einer Entschirmung der ^7Li -Resonanz. Mit $\delta^7\text{Li} = -2.80$ ppm für die 1 : 1-Umsetzung von 5.1a mit 1 erreicht das Li einen ähnlichen Abschirmungsverlust wie die vergleichbaren Dimethylaminoalanate^{1a)}. Daneben tritt bei -1.43 ppm noch ein Signal wesentlich geringerer Intensität auf. Hier ist möglicherweise das Lithium noch weiter desolvatisiert, wie es auch bei 5.3d auftritt, wo sich der Unterschied zwischen der THF-Lösung und den in C_6D_6 gelösten Kristallen in einer Entschirmung des Li um 1.85 ppm bemerkbar macht. Demgegenüber zeigen sich bei den anderen Aminoalanaten entweder keine oder nur geringe Verschiebungsdifferenzen. Bei der 1 : 1-Umsetzung von 1 mit dem Amin 5.1f erfährt das Li sogar noch einen Abschirmungsgewinn von etwa 0.20 ppm.

Wie man der Tab. 5.1 entnehmen kann ist die ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenz der NCH_2 -Einheit zwischen 5.3c und dem freien Amin mit 5.3 ppm am größten. Für den CH -Kohlenstoff der $\text{Ph}(\text{Me})\text{C}$ -Gruppe von 5.3c ist die

Entschirmung mit 6.1 ppm noch größer. Bei den anderen cyclischen und spirocyclischen Aminoalanaten sind diese Differenzen kleiner, jedoch liegen fast alle Resonanzen bei tieferem Feld. Bei den Aminoalanaten mit R = Me kann man keine Zuordnung der Signale treffen, da hier für C-Atome mit gleicher chemischer Umgebung mehrere Signale auftreten.

Auch die Protonen werden zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebungsbereiche und -differenzen zum freien Amin sind mit denen der Dialkylaminoalanate¹⁾ vergleichbar.

Tab. 5.1 NMR-spektroskopische Daten der Aminoalanate 5.2 - 5.5

NMR-Daten der Ausgangsverbindungen 5.1b - f stehen in Klammern (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^{13}\text{C}$						
		<u>NCH₂</u>	<u>NC</u>	<u>CH₃</u>	<u>i-C</u>	<u>o-C</u>	<u>m-C</u>	<u>p-C</u>
<u>5.2a</u>	138.1	*)						
<u>5.3a</u>	104.5							
<u>5.4a</u>	128							
<u>5.5a</u>	115.1							
<u>5.3b</u>	114	49.9 (48.0)	50.9 (49.1)	24.6 (23.5)				
<u>5.3c</u>	110	52.3 (47.0)	63.9 (57.8)	27.5 (24.1)	154.8 (145.6)	127.6 (126.2)	127.6 (127.9)	124.7 (124.7)
<u>5.2d</u>	114.8	46.6 (43.6)	51.4 (49.9)	30.3 (29.4)				
<u>5.3d</u>	98.0	47.5	51.6	30.9				
<u>5.3e</u>	121.2	46.0 (48.2)	-	1.1 (0.4)				
<u>5.2f</u>	} 116.4	47.3 (43.2)	-	-	156.3 (148.0)	111.4 (113.0)	128.5 (129.3)	113.5 (113.5)
<u>5.3f</u>		46.6	-	-	155.7	112.6	128.5	114.2

*) Zuordnung der Daten nicht möglich

Fortsetzung Tab. 5.1

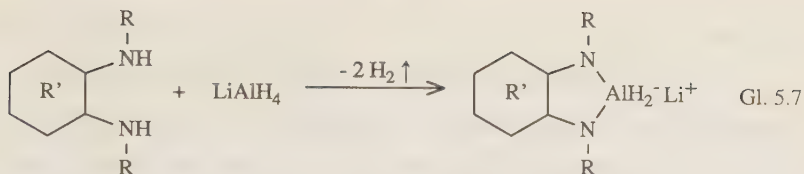
Verb.	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$
	CH_2	CH	CH_3	Ph	
<u>5.3b</u>	s 2.82 (2.52)	sp 2.97 (2.54)	d 1.06 (0.91)		
<u>5.3c</u>	sehr breit 2.10 - 2.70		*) (1.28)	m 6.80 - 7.40 (7.15)	
<u>5.2d</u>	s 3.07 (2.48)	s 1.32 (0.98)			
<u>5.3d</u>	s 3.03.	s 1.28			
<u>5.3e</u>	s 2.61 (2.54)	s -0.35 (-0.01)			-6.62 (2.69)
<u>5.3f</u>	*) (3.27)			m 6.00 - 6.65 (6.50 - 7.20)	

*) Signale unter dem LM

5.2.2 Umsetzung von LiAlH_4 mit Derivaten von cyclischen 1, 2 Diaminen

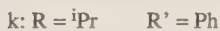
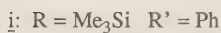
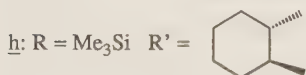
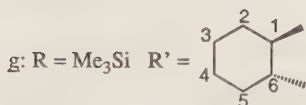
Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 erläutert, neigen die sterisch weniger anspruchsvollen Aminoalanate 5.2 dazu in 1 und 5.3 zu disproportionieren. Diese Eigenschaft wird durch die Einführung sperriger Reste R unterbunden. Es sollte nun geprüft werden, ob dies auch durch Hinderung der Rotation um die C-C-Achse möglich ist. Cyclische Amine, die diese Voraussetzung erfüllen, sind N-substituierte 1,2-Diaminocyclohexane und o-Phenylendiamine. Die Reste R müssen hier eine gewisse Sperrigkeit aufweisen, weshalb die Wahl auf Me_3Si und $i\text{Pr}$ fiel.

Setzt man 1 mit den Aminen 5.1g - k gemäß Gl. 5.7 in THF um, so resultieren klare Lösungen. Aus den ^{27}Al -NMR-Spektren kann man entnehmen, daß die gebildeten Verbindungen 5.2g - h nicht disproportionieren.

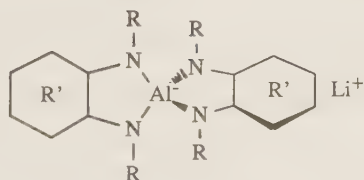
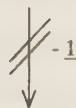


5.1

1



5.2



Da die sterische Abschirmung am Stickstoff des Amins 5.1e genauso groß ist wie in 5.1g und 5.1h, geht die Stabilität von 5.2g und 5.2h auf die gehinderte Rotation um die C-C-Achse zurück. Dies gilt auch für o-Phenylendiamin-Derivate. In diesem Fall genügt sogar R = ⁱPr, um eine Disproportionierung zu unterbinden.

1,2-trans-Diaminocyclohexan läßt sich zudem in die Enantiomeren trennen, aus denen sich dann die optisch aktiven Amine 5.1g und 5.1h darstellen lassen. Durch Einführung dieser Liganden, sowie eines weiteren einzähnigen Liganden erhält man ein optisch aktives Alanat, das sich für stereoselektive Reduktionen nutzen läßt (vgl. Kap. 5.4).

Ähnlich wie die Dialkylaminoalanate¹⁾ lösen sich die Aminoalanate 5.2g - k gut in THF. Dies hat zur Folge, daß sich nur die Verbindungen 5.2g und 5.2k als Addukte mit 3 bzw. 4 Mol THF isolieren ließen.

Im Vergleich mit 5.2d zeigen die cyclischen Aminoalanate 5.2g - k eine Verschiebung von $\Delta^{27}\text{Al} = 6$ bis 12 ppm zu tiefem Feld. Bei den Silylaminoalanaten geht dies hauptsächlich auf die (d-p) π Wechselwirkung zwischen N und Si zurück, während dies bei 5.2k möglicherweise der aromatische

Ring ist.

Die ^{13}C -NMR-Daten weisen für die beiden Diaminogruppen einen unterschiedlichen Trend auf. Während bei o-Phenylendiamin-Derivaten für die o- und m-C-Atome ein Abschirmungsgewinn bis zu 10.8 ppm gegenüber dem freien Amin resultiert, zeigen sowohl das i-C wie auch sämtliche Resonanzen der Amine 5.2g und 5.2h den umgekehrten Trend.

Wechselwirkungen zwischen dem Li^+ -Kation und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs lassen sich für die Verbindungen 5.2g - k in THF als Lösungsmittel im ^7Li -NMR-Spektrum nicht erkennen. Bei den Verbindungen 5.2i und 5.2k tritt sogar eine Verschiebung zu höherem Feld auf, Hinweis auf ein Solvens-getrenntes Ionenpaar. Mit $\delta^7\text{Li} = -3.45$ ppm erhält man für 5.2k~~x4~~THF in C_6D_6 die gleiche Verschiebung, wie in THF als Lösungsmittel, was Annahme einer Koordination des Li an 4 O-Atome des THF unterstreicht. Demgegenüber liegt die ^7Li -Resonanz von 5.2g~~x3~~THF in C_6D_6 gegenüber einer THF-Lösung um $\Delta^7\text{Li} = 0.64$ ppm bei tieferem Feld. Wahrscheinlich ist das Li-Kation in dieser Verbindung von einem Hydrid-Wasserstoff und drei O-Atomen koordiniert. Dies erklärt auch die Verschiebung der Al-Resonanz des kristallinen Produkts in C_6D_6 zu tiefem Feld. Eine Koordination über den Stickstoff erfolgt wegen der Sperrigkeit der Me_3Si - Gruppe nicht.

Tab. 5.2 NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 5.2i - k in THF und der kristallisierten Verbindungen (in C₆D₆, kursiv). Die δ -Werte der Amine (in C₆D₆) in Klammern (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h1/2	$\delta^{13}\text{C}$				
			<u>C</u> 1/6	<u>C</u> 2/5	<u>C</u> 2/3	<u>CH</u> ₃	<u>CH</u>
<u>5.2g</u>	120.1	1270	66.8 (59.2)	37.4 (37.1)	26.7 (25.9)	3.2 (1.3)	
	125.7	1790	66.3	37.5	26.6	3.4	
<u>5.2h</u>	120.4	1620	66.8	37.4	26.7	3.3	
<u>5.2i</u>	126	2750	149.9 (137.5)	113.5 (119.6)	114.0 (120.1)	1.2 (0.2)	
<u>5.2k</u>	118.0	1960	147.1 (137.3)	103.3 (114.1)	111.8 (119.6)	23.7 (23.2)	45.5 (45.0)
	113.0	2570	146.7	105.1	113.2	24.1	45.6

Verb.	$\delta^7\text{Li}$	h1/2	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^1\text{H}$		
				Ring <u>H</u>	<u>CH</u> ₃	<u>CH</u>
<u>5.2g</u>	-3.11	3.5	-7.70 (1.21)	m 1.00-2.40 (0.50-1.85)	s -0.20 (0.02)	
	-2.47	7.0	-2.61	m 1.30-2.50	s 0.40	
<u>5.2h</u>	-3.10	3.1	-7.42 (1.18)	m 1.00-2.40 (0.50-1.85)	s -0.10 (0.02)	
<u>5.2i</u>	-3.43	4.7	-6.33	m 6.18-6.58 (7.12-7.40)	s 0.29 (0.70)	
<u>5.2k</u>	-3.49	3.5		m 5.60-6.05 (6.60-7.04)	d 1.05 (0.98) *)	(3.42)
	-3.45	6.2		m 6.44-6.70	d 1.51	sept. 3.85

*) unter dem Lösungsmittel

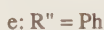
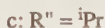
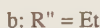
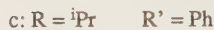
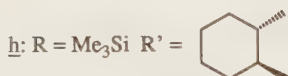
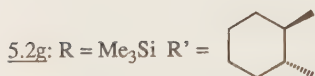
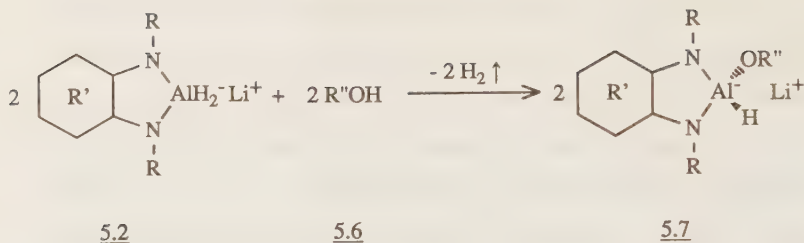
NMR-Daten von THF in den Kristallen: $\delta^{13}\text{C}$ 68.2/25.5; $\delta^1\text{H}$ 3.41/1.42

5.3 Umsetzung von cyclischen Aminoalanaten mit Alkoholen

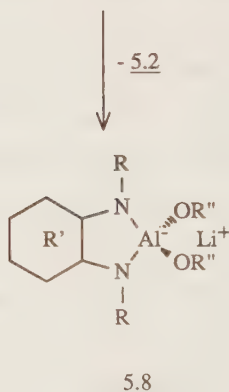
Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß sich bestimmte Diamine als Liganden für Alanate eignen, um ein stereoselektives Reduktionsmittel zu synthetisieren. Da sich diese in den Reduktionseigenschaften ähnlich wie die Alkoxyalanate²⁾ verhalten dürften, ist ein zweiter Ligand einzuführen, der dazu beiträgt, daß sich die optischen Ausbeuten erhöhen. Dieses Konzept nutzte bereits Noyori²⁾. Er konnte die optischen Ausbeuten von 2 % auf 98 % bei der Reduktion von Propiophenon steigern. Dabei zeigte sich bei der eingeführten Alkoxygruppe

Setzt man das Aminoalanat 5.2d mit einer äquimolaren Menge Methanol um, so belegt das ^{27}Al - und ^{13}C -NMR-Spektrum, daß kein einheitliches Produkt vorliegt. 5.7a disproportioniert in 5.2d und 5.8a. Geht man zum Ethanol über, so enthält die Lösung NMR-spektroskopisch nur die Verbindung 5.7b. Versucht man diese durch teilweises Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation in der Kälte zu isolieren, so weisen die Analyse des Produktes mit einem $\text{Al} : \text{H}$ -Verhältnis von 1.36 : 1 und die NMR-Spektren darauf hin, daß ein Gemisch der Verbindungen 5.7b und 5.8b vorliegt. Dies belegt, daß in Lösung Austauschprozesse stattfinden, die die Ethoxy-Gruppe einschließen. Erhöht man den Raumanspruch der Alkoxygruppen noch weiter, so fallen bei den Umsetzungen mit $^i\text{Propanol}$ und $^t\text{Butanol}$ in Lösung und im Feststoff nur die Verbindungen 5.7c und 5.7d an, wobei beide Verbindungen mit 2 Mol THF auskristallisieren. Setzt man den Lösungen dieser Alkoxyaminoalanate die äquimolare Menge 1 in THF zu, so erfolgt eine teilweiser Substituentenaustausch zu 5.2d und den Verbindungen des Typs 5.8. Daneben lassen sich die Verbindungen 5.7 NMR-spektroskopisch nachweisen. Ein Alkoxyalanat $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ läßt sich nur mit der ^tBuO -Gruppe als Alkoxyd-Komponente NMR-spektroskopisch nachweisen. Die ^{27}Al -NMR-Spektren zeigen für alle Umsetzungen in Lösung freies 1 an. Ein aus 5.2d und N-Methyl-ephedrin dargestelltes Hydridoaluminat reduzierte Acetophenon nicht zum Alkohol. Beim Zutropfen des Ketons zum Komplexhydrid findet eine H_2 -Entwicklung statt, und man erhält das Keton nach der Aufarbeitung zurück, d. h. daß das Keton in der Enolform abreagiert. Für stereoselektive Reduktionen von enolisierbaren Ketonen sind die Reduktionsmittel, die sich von 5.2d ableiten, daher nicht geeignet.

Die Aminoalanate 5.2g und 5.2h sind durch ihre unterschiedliche Stereochemie an den CN -Atomen für die stereoselektive Synthese interessant. In Lösung sind die Verbindungen 5.7 darstellbar, wenn der Raumanspruch der RO-Gruppe gleich oder größer ist, als der der Isopropoxy-Gruppe.



Gl. 5.9

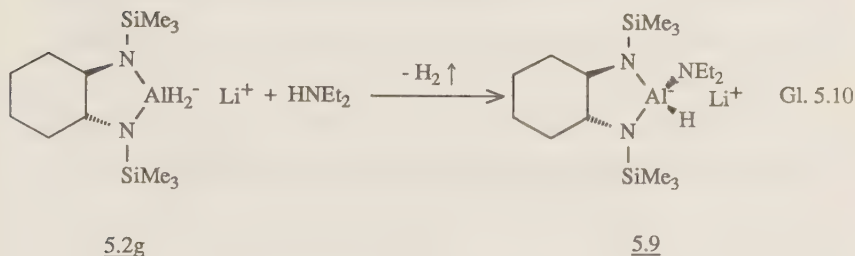


5.7, 5.8:

	5.6a	5.6b	5.6c	5.6d	5.6e
5.2g		e	f	g	h
5.2h				i	
5.2i	k	l	m	n	

Der Grund für die von 5.7f gegenüber 5.7b unterschiedliche Stabilität liegt zum einen in der sterisch etwas weniger anspruchsvollen Me₃Si-Gruppe, und zum anderen an den (d-p)π Wechselwirkungen zwischen dem Si- und dem N-Atom. Das sterisch weniger anspruchsvolle Phenoxyd verhält sich wie die eingeführte EtO-Gruppe, d. h. die Verbindung 5.7h disproportioniert in 5.2g und 5.8h, wobei das Gleichgewicht auf der Seite der Verbindungen 5.7 liegt. Im Gegensatz zu 5.7g ließen sich die Verbindungen 5.7f und 5.7i als Addukte mit 2 Mol THF isolieren, die THF jedoch leicht abgeben. In C₆D₆ und Toluol sind beide Verbindungen sehr gut löslich, jedoch bildet sich nach etwa 1 d ein farbloser Niederschlag, begleitet von einem Anstieg der Intensität der Protonen der THF-Signale in Lösung. Somit erfolgt Kondensation unter Abspaltung von THF.

Zur Einführung eines zweiten Liganden in das Aminoalanat 5.2g eignet sich aber nicht nur ein Alkohol, sondern auch ein sekundäres Amin. Verwendet man das Diethylamin, so zeigt die resultierende Verbindung 5.9 keine Neigung zur Disproportionierung.



5.9 ist sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand stabil. Es kristallisiert als $5.9 \times 3\text{THF}$.

Im Gegensatz zu den Alanaten 5.2g und 5.2h liegt in 5.2i eine durch den aromatischen Sechsring fixierte Struktur vor. Umsetzungen mit Methanol, Ethanol und iso-Propanol benötigen für die quantitative Wasserstoffentwicklung bis zu 6h bei Raumtemperatur. Mit t -Butanol entsteht stabiles 5.7n in 14 d. Die Löslicheitseigenschaften von 5.7n sind denen von 5.7g ähnlich. Beide Verbindungen konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Demgegenüber fallen aus den Lösungen der Umsetzungen mit den anderen genannten Alkoholen in THF Gemische aus den Verbindungen 5.7 und 5.8 bzw. bei i -Propanol als RO-Komponente nur 5.8m aus. Bei den Gemischen schwankte das $\text{Al} : \text{H}^-$ Verhältnis zwischen 1.24 : 1 für die Methoxy-Verbindung und 3.1 : 1 für den Ethoxy-Komplex.

Die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der Verbindungen vom Typ 5.7 lassen sich in 2 Bereiche einteilen. Die Signale der Verbindungen 5.7a - c liegen bei etwa 110 ppm, während die von 5.7e-n bei etwa 115 - 120 ppm liegen. Eine Ausnahme bilden die t -Butoxy-Komplexe mit $\delta^{27}\text{Al} = 93$ ppm für 5.7n und 104 ppm für 5.7d. Sie liegen damit um bis zu 10 ppm bei höherem Feld. Dagegen zeigen die Verbindungen 5.8 $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte von etwa 100 ppm. Die ^{27}Al -NMR-Signale der

isolierten Verbindungen in C_6D_6 sind um bis zu 7 ppm zu tiefem Feld verschoben. Typisch sind die Signale mit bis zu 2000 Hz Halbhöhenbreite, die damit über 1500 Hz breiter sind, als die $\delta^{27}Al$ -NMR-Signale der Dialkylaminoalanate⁷⁾ $LiAlH_{4-n}(NR_2)_n$.

Die ^{13}C -NMR-Daten werden durch die Einführung der Alkoxy-Gruppe nur gering beeinflusst. Die Verschiebungsunterschiede betragen maximal 0.9 ppm. Zwischen den Verbindungen 5.7 und 5.8 läßt sich aber im ^{13}C -NMR-Spektrum problemlos unterscheiden.

Mit der Einführung einer Alkoxy-Gruppe in die Alanate 5.2g und 5.2h sind die C-Atome des Amins magnetisch nicht mehr äquivalent (vgl. Abb. 5.1).

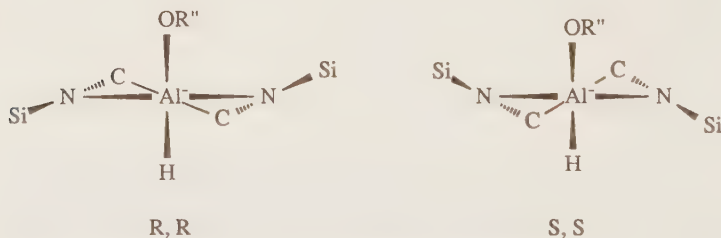


Abb. 5.1 Räumliche Anordnung der Atome um das Aluminium

In den ^{13}C -NMR-Spektren zeigt sich dies durch das Auftreten von je einem Signal für jedes C-Atom des Amino-Liganden. Da die Moleküle 5.2g und 5.2h aufgrund der axialen Dissymmetrie der Liganden ebenfalls eine C_2 -Achse besitzen, ist es gleichgültig welches H⁻-Ion durch den Liganden ersetzt wird. Die resultierenden Alanate sind modellmäßig von der Anordnung der Liganden her gleich. Der Unterschied in den Verschiebungen ist für die C-N Atome mit etwa 1.5 ppm am größten und nimmt mit Entfernung von diesen C-Atomen bis auf etwa 0.5 ppm ab. Eine eindeutige Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen C-Atomen ist nicht möglich. Für das Aminoalanat 5.9 gilt Analoges. Die Verschiebungsdifferenzen in THF-Lösungen sind mit maximal 0.5 ppm jedoch deutlich kleiner. Die Signale der Me_3Si -Gruppen fallen sogar zusammen. Im Unterschied zur THF-Lösung treten bei 5.9×3THF in C_6D_6 -Lösung sogar 3 Signale auf (Intensitäts-

verhältnis etwa 2 : 1 : 1), wobei die zwei Signale gleicher Intensität auf mögliche Wechselwirkungen des Lithium mit dem N-Atom der NEt_2 -Gruppe zurückzuführen sind, die eine Störung der Symmetrie des Moleküls bewirken.

In THF als Lösungsmittel zeigt sich bei ^7Li -NMR-Spektren nur für die Verbindungen 5.7a - c eine Entschirmung gegenüber der Lösung von 1 in THF. Diese ist mit zunehmendem sterischen Anspruch der Alkoxygruppe größer. Eine Erklärung läßt sich dafür nicht geben, da eigentlich der umgekehrte Trend, also mit zunehmendem sterischen Anspruch des Alkohols eine Verschiebung zu höherem Feld zu erwarten wäre, zumal Wechselwirkungen zwischen dem RO-Sauerstoff und dem Li-Atom bei kleinen RO-Gruppen sterisch begünstigt sein sollten. Dagegen zeigen die auskristallisierten Verbindungen, in C_6D_6 gelöst, eine Entschirmung bis zu etwa 0.9 ppm gegenüber ihrer Lösung in THF. Die Ursache hierfür liegt in der Umgebung des Lithiums. Da diese Verbindungen mit 2 Molekülen THF kristallisieren, sind hier noch 2 weitere Koordinationsstellen zu besetzen. Neben dem relativ wenig basischen H^- -Ion dürfte die RO-Gruppe genutzt werden. Dies sollte die anderen magnetisch aktiven Kerne nur wenig beeinflussen. Da die Verbindung 5.9 mit 3 Molekülen THF kristallisiert, ist eine Koordination an den Stickstoff des Diethylamins zur Absättigung des Li^+ -Kations nicht erforderlich.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der chiralen Aminogruppen in den Verbindungen 5.7e - h und 5.9 zeigen, wie die ^{13}C -NMR-Spektren, 2 Signale. Dabei ist eine Resonanz mit der des betreffenden Bis-(trimethylsilyl)-1,2-trans-diaminocyclohexans nahezu identisch, während das andere Signal um etwa 5 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Obwohl die ^{13}C -NMR-Signale der Me_3Si -Gruppen in 5.9 in THF-Lösung nicht aufgelöst waren, zeigen die ^{29}Si -NMR-Spektren 2 Signale, die jedoch gegenüber den Alkoxy-Verbindungen nur eine Verschiebungsdifferenz von 0.87 ppm aufweisen. Bei den Umsetzungen von 5.2i mit den Alkoholen findet man bei den resultierenden Gemischen immer sämtliche für die Verbindungen erforderlichen ^{29}Si -Signale. Insgesamt liegen die Resonanzen jedoch in dem für Silylamine typischen Bereich⁹⁾.

Bei den ^1H -NMR-Spektren ist lediglich das Auftreten von 2 Signalen für die NCH_2 -Protonen in 5.7b - d erwähnenswert. Dies könnte durch den "starren" Fünfring verursacht sein. Den 2 axialen und 2 äquatorialen Protonen kann jeweils ein Signal zugeordnet werden. Die anderen Signale sind, soweit sie nicht unter denen des Lösungsmittels verborgen sind, gegenüber den Ausgangsverbindungen zu tieferem Feld verschoben.

Tab. 5.3 NMR-spektroskopische Daten der Alkoxydiaminoalanate 5.7a - d und 5.8a in THF bzw. C_6D_6 (kursiv) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
			<u>NCH₂</u>	<u>NC</u>	<u>CMe₃</u>	<u>OR</u>		
<u>5.7a</u>	109		46.8	51.0	30.8	49.5	} -2.96	6.4
<u>5.8a</u>	100		46.2	50.2	30.2	49.8		
<u>5.7b</u>	110	1960	46.6	51.1	30.8	57.1 20.9	-2.83	6.3
<u>5.7c</u>	100	1960	46.6	51.2	30.9	62.8 27.8	-2.83	6.1
	111.6	1500	47.0	51.4	31.2	63.2 28.0	-2.26	6.5
<u>5.7d</u>	104	1960	46.8	51.8	30.9	* 33.8	-2.77	5.1
	106.7	1250	47.1	51.5	31.2	68.9 34.0	-1.90	7.3

Verb.	$\delta^1\text{H}$					
	<u>NCH₂</u>		<u>CMe₃</u>		<u>OR</u>	
<u>5.7a, 5.8a</u>	s 2.96		s 1.22		s 3.12	
<u>5.7b</u>	s 2.91	s 2.92	s 1.21	q 3.80	t 1.15	
<u>5.7c</u>	s 2.89	s 2.88	s 1.18	sep. 4.12	d 1.10	
	s 3.14	s 3.10	s 1.39	sep. 4.34	d 1.24	
<u>5.7d</u>	s 2.97	s 2.94	s 1.27	s 1.33		
	breit 3.10-3.20		s 1.41	s 1.42		

*) unter dem Lösungsmittelsignal

NMR-Daten von THF in den Kristallen: $\delta^{13}\text{C}$ 68.3, 25.6; $\delta^1\text{H}$ m 3.45, m 1.41

Tab. 5.4 NMR-spektroskopische Daten der Alkoxydiaminoalanate 5.7e - h, 5.8e + h, 5.7i und 5.9 in THF bzw. C₆D₆ (kursiv) (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	$\delta^{13}\text{C}$									
			<u>C1/6</u>		<u>C2/5</u>		<u>C3/4</u>		<u>SiMe₃</u>		<u>OR¹⁾/NR</u>	
<u>5.7e</u>	119	2250	66.7	65.4	37.5	37.1	26.8	26.7	3.9	2.8	57.3	20.6
<u>5.8e</u>			*2)						3.1		57.4	20.9
<u>5.7f</u>	114.3	1440	66.8	65.3	37.6	36.9	26.9	26.4	4.2	2.9	63.2	27.7
	117.8	1960	66.5	65.9	37.9	36.9	26.9	26.4	4.6	3.1	63.2	28.0
<u>5.7i</u>	115.0	2500	67.1	65.3	37.5	36.9	26.9	26.4	4.2	2.9	63.2	27.7
	117.0	2300	66.5	65.8	37.9	36.9	26.9	26.4	4.6	3.1	63.2	28.0
<u>5.7g</u>	110.4	2000	66.5	65.4	37.9	36.7	27.1	26.4	4.5	3.0	68.7	33.7
<u>5.7h</u>	119	2250	66.7	65.1	37.4	37.3	*3)		3.7	2.8	160.5	118.3 128.9 120.4
<u>5.8h</u>	100		66.1		37.0				2.7		159.2	118.9 129.3 119.4
<u>5.9</u>	117.1	1550	66.9	66.4	37.7	37.6	26.9	26.8	3.7		42.7	16.7
	124.1	1960	67.2	65.9	38.1	37.0	27.0	26.4	4.4	3.5	41.9	16.0
3.4												
Verb.	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)	$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^1\text{H}^{4)}$							
					Ring <u>H</u>	<u>SiMe₃</u>		<u>OR</u>				
<u>5.7e</u>	-3.07	6.9	-7.76	-2.54		-0.14	-0.18	} 0.98				
<u>5.8e</u>			-7.27			-0.16						
<u>5.7f</u>	-3.00	5.1	-7.49	-2.21								
	-2.55	5.1	-6.52	-0.40	ca 1.00-2.70	0.49	0.34	sep. 4.35 d 1.27				
<u>5.7i</u>	-2.98	5.0	-7.46	-2.14								
	-2.59	8.2	-6.62	-0.54	ca 1.00-2.80	0.50	0.31	sep. 4.34 d 1.26				
<u>5.7g</u>	-3.05	5.4	-7.22	-3.45	ca 0.80-2.70	-0.15	-0.14	s 1.09				
<u>5.7h</u>	-2.84	4.9	-6.66	-1.63	} ca 1.00-2.70	0.14	-0.08	} m 6.42-6.95				
<u>5.8h</u>			-5.72			-0.27						
<u>5.9</u>	-3.11	3.5	-8.20	-7.37	ca 1.00-2.70	-0.10	-0.09	t 0.89 q 2.83				
	-2.36	7.5	-3.25	-3.24	ca 1.00-2.70	0.35	0.34	t 1.20 q 3.10				

*1) Phenyl-C in der Reihenfolge i, o, m, p

*2) eine Unterscheidung zu den Signalen von 5.7e ist nicht möglich

*3) Signale unter Lösungsmittel

*4) Zuordnung soweit es möglich ist

NMR-Daten von THF in den Kristallen: $\delta^{13}\text{C}$ 68.3, 25.6; $\delta^1\text{H}$ m 3.47/ m 1.40

Wenn Gemische auftraten, erfolgte die Zuordnung aufgrund der Signalintensitäten

Tab. 5.5 NMR-spektroskopische Daten der Alkoxydiaminoalanate 5.7k - n und 5.8k - m in THF (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^{13}\text{C}$						$\delta^{29}\text{Si}$
		<u>C1/6</u>	<u>C2/3</u>	<u>C4/5</u>	<u>SiMe</u>	<u>OR</u>		
<u>5.7k</u>	} 116	148.0	113.8	114.9	1.3	49.0		-5.26
<u>5.8k</u>		146.4	114.3	115.4	0.8	49.8		-4.43
<u>5.7l</u>	} 110	148.0	114.3	115.0	1.8	57.6	20.6	-5.01
<u>5.8l</u>		146.4	114.3	115.4	1.0	57.3	20.3	-4.35
<u>5.7m</u>	} 117	147.7	114.8	115.5	1.6	63.4	27.6	-4.52
<u>5.8m</u>		146.2	114.4	115.4	1.2	63.3	27.6	-4.26
<u>5.7n</u>	93	147.3	114.8	115.4	1.7	69.4	33.6	-4.30

Verb.	$\delta^1\text{H}$			
	<u>Ring H</u>	<u>SiMe₃</u>	<u>OR</u>	
<u>5.7k</u>	} m 5.90-6.65	-0.01	s 3.20	
<u>5.8k</u>		0.02	s 3.32	
<u>5.7l</u>	} m 5.95-6.50	0.04	} *1)	t 0.91
<u>5.8l</u>		0.03		
<u>5.7m</u>	} m 5.85-6.55	0.03	} ca 3.90	d 0.88
<u>5.8m</u>		-0.05		
<u>5.7n</u>	m 5.95-6.60	0.14	s 1.10	

*1) q nicht zu erkennen

5.7n: $\delta^7\text{Li}$ -3.15 ppm ($h(1/2) = 8.1$ Hz)

Die Zuordnung der Signale erfolgte aufgrund der Signalintensitäten

5.4 Stereoeselektive Reduktion von Ketonen mit Alkoxydiaminoalanaten

Mit 1, 1' Binaphthoid als axial dissymmetrisches Molekül und Ethoxid als Liganden an 1 konnte Noyori^{2,11)} die optischen Ausbeuten von aromatischen und acethylenischen Ketonen teilweise bis auf 100 % ee steigern. Als optisch aktive Diamine wurden bislang nur (S)-2-(N-substituierte Aminomethyl)pyrrolidino und (1S,2S)-N,N'-Diethyl-1,2-diphenylethylendiamino-Gruppen als Liganden in substituierten Alanaten verwendet. Die optischen Ausbeuten bei Reduktionen von Ketonen zu Alkoholen lagen bei den Pyrrolidinderivaten zwischen 11 und 92 %¹²⁾, während sie bei Ethylendiamin-Derivat wegen der Disproportionierung nur 2 %⁶⁾ betrugen. Die chemischen Ausbeuten bei den Pyrrolidino-Derivaten ließen sich durch Einführung sperriger Reste am Stickstoff noch weiter steigern¹³⁾, auf die optischen Ausbeuten hatte dies jedoch kaum Einfluß.

Da sich aus den Disilylaminen 5.6g und 5.6h und einem zweiten sperrigen Substituenten Verbindungen des Typs 5.7 darstellen ließen, sollten deren Eignung als stereospezifische Reduktionsmittel getestet werden. Außerdem zeigen die Silylamine die gleichen Symmetrieeigenschaften wie das 1,1'-Binaphthol, was auf gute optische Ausbeuten hoffen ließ.

Die Reduktion von Ketonen mit 5.7f, 5.7g, 5.7i und 5.9 erfolgte ähnlich den Vorschriften von Mosher¹⁴⁾ und Brinkmeyer¹⁵⁾. Das Reduktionsmittel wurde dabei auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur mindestens 1 h gehalten. Anschließend tropfte man das Keton, in THF gelöst, langsam (mindestens 1 h) zu. Nach etwa 3 h ließ man über Nacht auftauen, hydrolysierte mit H₂O, säuerte an und extrahierte den Alkohol mit Ether. Die Isolierung erfolgte durch Kugelrohrdestillation.

Die nach obiger Methode durchgeführten Reduktionen verliefen nicht immer quantitativ. Die Reinheit der Alkohole ist mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmbar. Die Produkte enthielten außer dem jeweiligen Keton noch Silyl-Verbindungen (2 - 3 %).

Die optischen Ausbeuten an 1-Phenyl-1-ethanol liegen bei allen

untersuchten Reduktionsmitteln deutlich unter 10 %. Ein geringfügig besseres Ergebnis erhält man beim Übergang zum 1-Phenyl-1-propanol. Hier liegen die ee-Werte bei 11 % (von 5.7f abgesehen). Die besten Ausbeuten wurden bei der Reduktion des 1-Phenylacetons mit 34 % erzielt. Gegenüber BINAL-H als Reduktionsmittel^{11a)} ist dies immerhin eine Steigerung der optischen Ausbeute von mehr als 20 % ee.

Bei der Reduktion aromatischer Ketone (Acetophenon, Propiophenon) liefern Alanat-Komplexe des Amins 5.2g (von 5.9 abgesehen) R-Alkohole, während das Reduktionsmittel 5.7i zu S-Alkoholen führt. Bei der Reduktion von Phenylaceton kehrt sich die Konfiguration um, jedoch bleibt die Drehrichtung des linear polarisierten Lichts im Vergleich zu den aromatischen Ketonen erhalten.

Der sterische Anspruch der Alkoxid-Substituenten im komplexen Hydrid wirkt sich lediglich bei der Reduktion des Phenylacetons aus. Auch führt der Et₂N-Rest im Vergleich mit RO-Gruppen zu keiner Verbesserung.

Die Reduktion von 2-Hexanon mit 5.7f und 5.7i verläuft uneinheitlich. Zwar liegen die optischen Ausbeuten über denen, die man bei der Reduktion der aromatischen Ketone mit den gleichen Hydridoaluminaten erhält, jedoch ist die Drehrichtung der Alkohole für die Reduktionsmittel 5.7f und 5.7i gleich. Der Einfluß, den die chiralen C-Atome ausüben, führt immer zu einer Anreicherung der (S)-Isomeren.

Immer kann man keinen Temperatureinfluß auf die optische Ausbeute feststellen. Führt man die Reduktion von Acetophenon mit 5.7f bei -20°C durch, so erzielt man nur eine geringfügig schlechtere optische Ausbeute.

Wie in Kapitel 5.3 erläutert, läßt sich die Verbindung 5.7f als THF-Addukt isolieren. Da sich diese Verbindung in Toluol gut löst, kann man mit ihr in diesem Lösungsmittel reduzieren. Die Drehrichtung des bei der Reduktion erhaltenen 1-Phenyl-1-propanols ist nun aber überraschenderweise entgegengesetzt zu dem Alkohol, den man in THF erhält. Auch ist die optische Ausbeute mit 20 % deutlich größer. Diese Konfigurationsumkehr dürfte auf die Koordination des Lithiums an den Sauerstoff der Alkoxid-Gruppe zurückzuführen sein.

Im Vergleich mit anderen optisch aktiven Liganden, wie etwa Methyl-ephedrin¹⁶⁾, Darvonalkohol¹⁷⁾ oder 1,1'-Binaphthol^{2,11)} erhält man bei den Aminen 5.2g und 5.2h in der Regel eine schlechtere optische Ausbeute. Dies kann zum einen daran liegen, daß im Vergleich mit anderen optisch aktiven Reduktionsmitteln nun eine homogene Reaktion stattfindet, während diese sonst immer heterogen sind. Auch die Flexibilität des Cyclohexanringes kann mit die Ursache für die schlechten ee-Werte sein. Mit entscheidend dürfte jedoch ein Fehlen bzw. sehr schwache Koordination des Lithiums an das komplexe Hydrid sein. Daß dies zur Verbesserung der optischen Ausbeute beiträgt (wenn auch in umgekehrter Konfiguration), zeigt die Reduktion mit 5.7f×2THF in Toluol. Eine Möglichkeit, das Lithiums an die Amino-Gruppe zu koordinieren, könnte durch Ersatz der Me₃Si- gegen die Me₂SiH-Gruppe gelingen, was auf bessere optische Ausbeuten hoffen läßt.

Tab. 5.6 Abhängigkeit der optischen Ausbeuten vom verwendeten Reduktionsmittel

Alkohol	max. Drehwert	Reduktionsmittel			
		Konfiguration, Drehwert ^{*1)} , opt. Ausbeute			
		<u>5.7f</u>	<u>5.7i</u>	<u>5.7g</u>	<u>5.9</u>
1-Phenyl- 1-ethanol	(R) [α]=+45.5° (c=5 in MeOH) ¹⁸⁾	(R) +2.9° 6 %	(S) -3.0° 7 %	(R) +1.6° 4 %	(S) -1.3° 3 %
1-Phenyl- 1-propanol	(R) [α]=+47.0° (c=2.2 in Hexan) ¹⁹⁾	(R) +1.8° 4 %	(S) -5.2° 11 %	(R) +5.4° 11 %	(R) +5.6° 12 %
1-Phenyl- 2-propanol	(S) [α]=+41.8° (c=5.3 in C ₆ H ₆) ²⁰⁾	(S) +11.9° 29 %	(R) -7.6° 18 %	(S) +14.3 34 %	(S) +9.7° 23 %
2 Hexanol	(S) [α]=+13.95° (c=5.0 in C ₆ H ₆) ²¹⁾	(S) +2.0° 14 %	(S) +3.1 22 %		
1-Phenyl- 1-propanol		(S) -9.44° ^{*2)} 20 %			

*1) Die Drehwerte sind auf die im exp. Teil angegebenen Reinheitsgrade umgerechnet

*2) Die Reaktion wurde mit der isolierten Verbindung 5.7f in Toluol durchgeführt
Drehwinkel [α] bei 589 nm und etwa 21°C

Experimenteller Teil

Versuchsbedingungen:

Da die Alanat-Lösungen extrem hydrolyseempfindlich sind, wurde unter trockenem Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) gearbeitet. Alle Glasgeräte (Schlenkgefäße, NMR-Rohre) wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel (Diethylether, THF, Monoglyme, Diglyme, Pentan, Hexan) wurden über Nacht über LiAlH_4 gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von maximal 80°C abdestilliert (nicht bis zur Trockene!). Toluol und C_6D_6 wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon unter Rückfluß erhitzt, bis Blaufärbung auftrat. Anschließend destillierte man ab. C_6D_6 bewahrte man über Molekularsieb ($4 \text{ \AA}$) auf.

Messung von H_2 :

Um die entwickelte Menge an H_2 zu bestimmen, friert man die Lösungen vor Reaktionsbeginn bei -196°C ein, evakuiert das Schlenkrohr an einer HV-Apparatur und läßt im Vakuum unter Rühren auftauen. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung mit flüssigem N_2 (-196°C) eingefroren und die H_2 -Menge mittels einer Toepler- Pumpe¹⁾ gesammelt und die Gasmenge bestimmt.

Ausgangsmaterialien:

Handelspräparate:

Neben den in der Chemikalienausgabe der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate (Lieferfirma in Klammern) verwendet.

LiAlH_4 , LiCl (Chemetall GmbH); THF, Monoglyme, Diglyme, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $\text{N,N}'$ -Dimethylaminoethanol, N-Metylephedrin, Darvonalkohol, N-Methyldiethanolamin, N-Methylethanolamin, Pinakol, 1,1'-Binaphthol (Fluka AG); AlCl_3 (BASF Aktiengesellschaft); LiBr , N-Butylethanolamin, Diethanolamin (Merck

AG), Diaminocyclohexan (Aldrich).

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

$\text{AlH}_3^{2)}$, 100 % $\text{H}_2\text{SO}_4^{3)}$, $\text{AlBr}_3^{4)}$, $\text{AlI}_3^{5)}$, (1R, 2S)-(-)-N-Methyl-ephedrin ($\alpha_D = -29.9^\circ$, $c = 2.62$ Methanol⁶⁾), (S,S)-(-)-1,4 Dipyrrolidino-2,3-butandiol⁸⁾, N-Isopropyl-trimethylsilylamin⁹⁾, N,N'-Diisopropyl-ethylendiamin¹⁰⁾, N,N'-Di-^tbutyl-ethylendiamin¹⁰⁾, N,N'-Bis-((R)- α -Methylbenzyl)-ethylendiamin¹¹⁾, N,N'-Bis(trimethylsilyl)-ethylendiamin¹²⁾, N,N'-Bis-(trimethyl-silyl)- o-phenylen-diamin¹³⁾, N,N'-Diphenyl-ethylendiamin¹⁴⁾, 1,2-(R,R)-trans-Diaminocyclohexan¹⁴⁾, 1,2-(S,S)-trans-Diaminocyclohexan¹⁴⁾.

Von Herrn B. Arabschahi wurde zur Verfügung gestellt:

N,N'-Di-ⁱpropyl-o-phenyldiamin

Analysen:

Die C-, H- und N-Analysen wurden im Mikrochemischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen Werten sind auf ungenügende Schutzmaßnahmen bei der Einwaage der stark hydrolyseempfindlichen Substanzen zurückzuführen. Die Bestimmung der Aluminium-Konzentration bzw. des Al-Gehalts erfolgte komplexometrisch mit einem Überschuß an Titriplex-Lösung und anschließendem Zurücktitrieren mit Zinksulfat-Lösung gegen Xylenorange¹⁶⁾. Halogenid wurde im Hydrolysat argentometrisch mit Hilfe eines Titrigraphen bestimmt. Die Hydridanalyse erfolgte wie vorstehend beschrieben mittels einer Toeplerpumpe¹⁾. Schmelz- und Zersetzungsbereiche wurden im abgeschmolzenen (vorher ausgeheizten und mit N_2 gefüllten) Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

IR-Spektroskopie:

Die Lösungen wurden mit einem Nicolet-FT-IR-Spektrometer unter Kompensation des Lösungsmittels vermessen.

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse stand ein Syntex R3 Gerät zur Verfügung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-Programm, Version 4.1, auf einem NOVA-3-Rechner.

NMR-Spektroskopie:

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol FX-90 und einem GSX 270 in 5mm Rohren aufgenommen. Für die anderen Kerne stand ein Bruker AC-200 NMR-Spektrometer zur Verfügung. Die Aufnahme erfolgte in 10 mm Rohren.

Als Standards dienen:

^1H -NMR: internes C_6D_6 (7.15 ppm gegen TMS), internes CDCl_3 (7.24 ppm gegen TMS), internes TMS

^7Li -NMR: externes LiCl (1 M in D_2O)

^{13}C -NMR: internes C_6D_6 (128.0 ppm), internes CDCl_3 (77.0 ppm)

^{27}Al -NMR: externes AlCl_3 (1 M in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$)

^{29}Si -NMR: externes TMS

Chemische Verschiebungen bei höherer Frequenz (tieferem Feld) als der Standard tragen ein positives Vorzeichen, bei höherem Feld ein negatives Vorzeichen. Die durchschnittliche Meßtemperatur betrug 30°C.

Die Konzentration der Proben lag zwischen 0.4 - 0.5 M, soweit nicht anders vermerkt. Die zugefügte Menge an Locksubstanz betrug 10% . Für die Aufnahme der ^{27}Al -NMR-Spektren wurde bei einer Konzentration von etwa 0.5 M an Aluminium die Datensammlung nach 200 Pulsen beendet. Mit zunehmender Verdünnung wurde die Anzahl der Pulse erhöht: bei einer Verdünnung auf die Hälfte verdoppelte sich die Pulszahl. Traten bei den Spektren neben sehr breiten

auch scharfe Signale auf, so wurde bei der Bearbeitung des FID's darauf geachtet, daß das Verhältnis der Signale nicht verändert wurde. Bei den ^7Li -NMR-Spektren genügten für die Datensammlung 20 Pulse.

Meßparameter:

^7Li -NMR: Meßfrequenz: 77.779 MHz; PW 10 μs ; Si 4 K; SW: 1000 Hz
Auflösung 0.49 Hz/Datenpunkt.

^{13}C -NMR: Meßfrequenz: 50.323 MHz; PW 4 μs ; Si 16K; SW 11360 Hz
Auflösung 1.39 Hz/Datenpunkt.

^{27}Al -NMR: Meßfrequenz 52.148 MHz; PW 25.5 μs ; Si 2 - 8 K; SW 10000 - 15000Hz; Auflösung: 2.4 - 9.2 Hz/Datenpunkt.

^{29}Si -NMR: Meßfrequenz: 39.716 MHz; Si 16 K; SW 8200 Hz; Auflösung: 1.0 Hz/Datenpunkt; die Messung erfolgte mit dem Mikroprogramm DEPT.

PW: Pulswinkel (μs)

Si: Zahl der Datenpunkte (K)

SW: Frequenzbreite des Spektrums (Hz)

Drehwerte

Die Drehwerte wurden mit einem Zeiss LEP A 2 Polarimeter gemessen. Die $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte wurden aus den $[\alpha]_{578}$ - und $[\alpha]_{546}$ -Werten berechnet.

Versuche zu Kapitel 1

Versuch 1.1: Darstellung von $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$, 1.2a

3,50 g AlCl_3 (24.3 mmol) wurden auf -78°C abgekühlt. Nach etwa 1 h gab man bei dieser Temperatur langsam 30 ml -78°C kaltes THF dazu und ließ über Nacht unter Rühren auftauen. Zu dieser farblosen Lösung wurden bei RT 86.8 ml (48.52 mmol) einer 0.559 M AlH_3/THF -Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Nach 1h Rühren kondensierte man etwa 30 ml LM im Vakuum ab und ließ 1.2a bei -30°C auskristallisieren. Es wurden 10.35 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. $97 - 103^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷) $91 - 93^\circ\text{C}$ für $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot 1.84 \text{ THF}$) erhalten. Für die ^{27}Al -NMR-Spektren wurden 1.262 g (6.05 mmol) 1.2a in einem graduierten Schlenkrohr auf 12.1 ml mit THF aufgefüllt und gelöst.



ber. Al 12.93 Cl 16.99 H 0.97

gef. Al 12.87 Cl 17.90 H 0.91

Tab. 1.1 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlH_2Cl , 1.2a, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.1) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	
0.500	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	84	2900	
	<u>1.6a</u>	111	-	kleine Schulter
0.250	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	84	2900	
	<u>1.6a</u>	112	-	kleine Schulter
0.125	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	86	2900	
	<u>1.6a</u>	112	-	kleine Schulter
0.063	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	86	2900	
	<u>1.6a</u>	110	-	kleine Schulter
0.032	<u>2, 1.2a</u>	89	-	
	<u>1.3a</u>	75	-	
		110	-	

Versuch 1.2: $\text{AlH}_2\text{Cl} \times 2\text{THF}$, 1.2a, in Monoglyme

343 mg (1.64 mmol) 1.2a wurden in einem graduierten Schlenkrohr mit Monoglyme auf 3.3 ml aufgefüllt. Unter Rühren ging das Monochloralan in Lösung.

Tab. 1.2 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.50 M Lösung von AlH_2Cl 1.2a, in Monoglyme (vgl. Abb. 1.1) (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$^1J_{\text{AlH}}$
<u>1.1a</u>	56	3000	-
<u>2</u> , <u>1.2a</u> , <u>1.3a</u>	100	3000	-
<u>1.8a</u>	100.7	schmal	-
<u>1.6a</u>	112.6	-	d 320

Versuch 1.3: $\text{AlH}_2\text{Cl} \times 2\text{THF}$, 1.2a, in Diglyme

1.134 g (5.44 mmol) 1.2a wurden in einem graduierten Schlenkrohr mit Diglyme auf 10.9 ml aufgefüllt. Unter Rühren löste sich das Monochloralan zu einer farblosen Lösung auf.

Tab. 1.3 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $\text{AlH}_2\text{Cl} \times 2\text{THF}$, 1.2a, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.1) (δ in ppm)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	
0.500	<u>2</u> , <u>1.2a</u> , <u>1.3a</u>	100	
	<u>1.8a</u>	100.8	sehr schmal
	<u>1.6a</u>	113.4	
0.250	<u>2</u> , <u>1.2a</u> , <u>1.3a</u>	100	
	<u>1.8a</u>	100.8	sehr schmal
	<u>1.6a</u>	113.8	

Fortsetzung Tab. 1.3

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$
0.125	<u>1.1a</u>	55
	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	90
	<u>1.8a</u>	100.8 sehr schmal
	<u>1.6a</u>	113.8
0.063	<u>1.1a</u>	55
	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	80
	<u>1.8a</u>	100.8 sehr schmal
	<u>1.6a</u>	113.8
0.032	<u>1.1a</u>	56
	<u>2, 1.2a, 1.3a</u>	80
	<u>1.8a</u>	100.8 sehr schmal
	<u>1.6a</u>	113.0

Versuch 1.4: Darstellung von AlHCl_2 , 1.3a, in THF

6.42 g (48.2 mmol) AlCl_3 wurden bei -78°C in 50 ml THF gelöst (analog Versuch 1.1). Zu der auf -20°C gekühlten Vorlage tropfte man innerhalb von 30 min 40.5 ml einer 0.595 M (24.1 mmol) AlH_3/THF -Lösung. Von 70 ml der farblosen Lösung wurden bei RT etwa 20 ml LM im Vakuum abkondensiert. Bei etwa -30°C kristallisierten 9.90 g (72 %) $\text{AlHCl}_2 \cdot 2\text{THF}$, 1.3a, als farblose Kristalle vom Schmp. $99 - 100^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷): $90 - 95^\circ\text{C}$) aus.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AlCl}_2\text{O}_2$ (243.11)

ber. Al 11.10 Cl 29.17 H 0.41

gef. Al 10.66 Cl 29.81 H 0.40

Tab. 1.4 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlHCl_2 , 1.3a, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.2) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.- Verh.
0.80	<u>1.1a</u>	62.5	-	} 94
	<u>1.3a</u>	75	1100	
	<u>1.8a</u>	100.8	12	} 6
	<u>1.6a</u>	110	-	
0.40	<u>1.1a</u>	62.4	-	} 96
	<u>1.3a</u>	75	1150	
	<u>1.8a</u>	100.8	14	4
0.20	<u>1.1a</u>	61.8	-	} 98
	<u>1.3a</u>	75	1050	
	<u>1.8a</u>	100.8	22	2
0.10	<u>1.1a</u>	61.8	-	} 99
	<u>1.3a</u>	75	1290	
	<u>1.8a</u>	100.8	45	1
0.05	<u>1.1a</u>	61.8	-	} 99
	<u>1.3a</u>	75	1430	
	<u>1.8a</u>	100.8	-	1

Tab. 1.5 Temperaturabhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Daten einer 0.40 M AlHCl_2 /THF Lösung (vgl. Abb. 1.3) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
276	<u>1.6a</u>	62	-	} 96
	<u>1.8a</u>	72	1500	
	<u>1.3a</u>	100.5	20	} 4
	<u>1.1a</u>	110	-	

Fortsetzung Tab. 1.5

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
260	<u>1.6a</u>	63	-	} 92
	<u>1.8a</u>	70	breit	
	<u>1.3a</u>	101.0	20	} 8
	<u>1.1a</u>	111	-	
245	<u>1.6a</u>	60	-	} 69
	<u>1.8a</u>	70	breit	
	<u>1.3a</u>	100.9	20	} 31
	<u>1.1a</u>	111	-	
230	<u>1.6, 1.8a</u>	40 - 90	s.breit	45
	<u>1.3a</u>	101.0	17	35
	<u>1.1a</u>	111	-	20

Versuch 1.5: $\text{AlHCl}_2 \times 2\text{THF}$, 1.3a, in Monoglyme

1.65 g (6.8 mmol) 1.3a wurden in einem graduierten Schlenkrohr mit Monoglyme auf 10.0 ml aufgefüllt, wobei das Dichloralalan unter Rühren in Lösung geht.

Tab 1.6 ^{27}Al -NMR-sektroskopische Daten einer 0.68 M AlHCl_2 /Monoglyme Lösung (vgl. Abb. 1.4) (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
<u>1.9a</u>	22.1	-	170	20
<u>1.1a</u>	54.6	-	300	35
<u>1.8a</u>	100.9	-	12	18
<u>1.6a</u>	112.2	d 315	300	27

Versuch 1.6: $\text{AlHCl}_2 \times 2\text{THF}$, 1.3a, in Diglyme

Aus 1.33 g (5.5 mmol) 1.3a und Diglyme wurden in einem graduierten Schlenkrohr 6.8 ml Lösung hergestellt. Unter Rühren erhält man rasch eine farblose, klare Lösung.

Tab. 1.7 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlHCl_2 , 1.3a, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.3) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.80	<u>1.9a</u>	22.0	-	11
	<u>1.8a</u>	101.6	20	47
	<u>1.6a</u>	113	750	42
0.40	<u>1.9a</u>	21.8	-	7
	<u>1.8a</u>	100.8	20	47
	<u>1.6a</u>	112		46
0.20	<u>1.9a</u>	21.8	-	8
	<u>1.1a</u>	54	-	8
	<u>1.8a</u>	100.8	18	46
	<u>1.6a</u>	112	950	38
0.10	<u>1.9a</u>	21.8	400	16
	<u>1.1a</u>	54	850	22
	<u>1.8a</u>	100.8	23	45
	<u>1.6a</u>	112	950	17
0.05	<u>1.9a</u>	21.9	400	13
	<u>1.1a</u>	53.5	1000	14
	<u>1.8a</u>	100.8	20	55
	<u>1.6a</u>	111	1000	18

Versuch 1.7: Darstellung von AlH_2Br , 1.2b, in THF

2.78 g (10.4 mmol) AlBr_3 wurden in einem Schlenkrohr bei -196°C eingefroren. Nach etwa 1 h tropfte man langsam 13 ml Diethylether dazu und ließ durch Verdampfen des fl. N_2 über Nacht auf RT auftauen. Die farblose Lösung wurde wiederum bei -196°C eingefroren, dazu tropfte man 10 ml THF und ließ über Nacht auftauen. Bei RT wurden nun 10 ml LM im Vakuum abkondensiert, die Lösung erneut mit 10 ml THF versetzt und wiederum die gleiche LM-Menge abkondensiert. Bei etwa 0°C tropfte man 37.3 ml (20.9 mmol) einer 0.559 M AlH_3/THF -Lösung dazu. Nach etwa 30 min Rühren bei RT wurde das LM der farblosen Lösung im Vakuum entfernt. Man erhielt farblose Kristalle vom Schmp. $85 - 90^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷): $83 - 85^\circ\text{C}$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AlBrO}_2$ (253.12)

ber. Al 10.66 Br 31.57 H 0.80

gef. Al 11.08 Br 33.20 H 0.77

Tab. 1.8 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlH_2Br , 1.2b, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.5) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm	$h(1/2)$ in Hz
0.50	<u>2</u> , <u>1.2b</u> , <u>1.3b</u>	84	2900
0.25	<u>1.3b</u>	Schulter 73	2800
	<u>2</u> , <u>1.2b</u> , <u>1.3b</u>	86	
0.125	<u>1.3b</u>	Schulter 73	2800
	<u>2</u> , <u>1.2b</u> , <u>1.3b</u>	88	
0.063	<u>1.3b</u>	Schulter 72	2800
	<u>2</u> , <u>1.2b</u> , <u>1.3b</u>	88	
0.032	<u>1.3b</u>	Schulter 70	2800
	<u>2</u> , <u>1.2b</u> , <u>1.3b</u>	88	

Versuch 1.8: AlH_2Br , 1.2b, in Monoglyme

340 mg (1.34 mmol) 1.2b wurden mit Monoglyme auf 2.7 ml aufgefüllt, wobei eine klare Lösung resultierte.

Tab. 1.9 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.5M Lösung von AlH_2Br , 1.2b, in Monoglyme (vgl. Abb. 1.5) (δ in ppm)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	
<u>1.9b</u>	8	} Intensität sehr gering
<u>1.1b</u>	53	
<u>1.8b</u>	77.5	
<u>2, 1.2b</u>	100	} Signal sehr breit
<u>1.6b</u>	102.5	

Versuch 1.9: AlH_2Br , 1.2b, in Diglyme

1.82 g (7.2 mmol) 1.2b wurden mit Diglyme auf 14.4 ml aufgefüllt. Unter Rühren ging 1.2b rasch in Lösung.

Tab. 1.10 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $\text{AlH}_2\text{Br}\cdot 2\text{THF}$, 1.2b, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.5) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2, 1.2b, 1.3b</u> <u>1.6b</u>	ca 100 102.2	} 3150
0.25	<u>2, 1.2b, 1.3b</u> <u>1.6b</u>	ca 100 101.2	
0.125	<u>1.1b</u> <u>1.8b</u> <u>2, 1.2b, 1.3b</u> <u>1.6b</u>	Schulter bei 60 77.6 ca 100 102.3	
0.063	<u>1.1b</u> <u>1.8b</u> <u>2, 1.2b, 1.3b</u> <u>1.6b</u>	Schulter bei 58 78.0 ca 100 105	
0.032	<u>1.1b</u> <u>1.8b</u> <u>2, 1.2b, 1.3b</u> <u>1.6b</u>	55 78.0 ca 100 105	

Das Signal bei etwa 102 ppm erhebt sich aus dem Signal bei etwa 100 ppm.

Versuch 1.10: Darstellung von $\text{AlHBr}_2\cdot 2\text{THF}$, 1.3b

Zu einer Lösung von 7.08 g (26.6 mmol) AlBr_3 in etwa 30 ml THF (Darstellung analog Versuch 1.9) wurden bei 0°C unter Rühren 23.7 ml (13.3 mmol) einer 0.559 M AlH_3/THF -Lösung innerhalb von 30 min getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min gerührt und anschließend das LM im Vakuum abkondensiert. Zurück blieben farblose Kristalle vom Schmp. $68 - 70^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷⁾: $64 - 67^\circ\text{C}$). Für die ^{27}Al -NMR-Spektren wurden 3.20 g (9.6 mmol) 1.3b auf 18.2 ml mit THF aufgefüllt.

$C_8H_{17}AlBr_2O_2$ (332.01)

ber. Al 8.13 Br 48.13 H 0.30

gef. Al 8.06 Br 48.10 H 0.26

Tab. 1.11 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $AlHBr_2$, 1.3b, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.6) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}Al$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.50	<u>1.1b</u>	51.2	150	14
	<u>1.3b</u>	70.2	1570	74
	<u>1.8b</u>	77.5	30	12
0.25	<u>1.1b</u>	51.1	140	20
	<u>1.3b</u>	70.0	1200	67
	<u>1.8b</u>	77.5	42	13
0.125	<u>1.1b</u>	51.1	130	24
	<u>1.3b</u>	68.5	1280	69
	<u>1.8b</u>	77.4	63	7
0.063	<u>1.1b</u>	51.0	130	29
	<u>1.3b</u>	69.4	1300	64
	<u>1.8b</u>	77.3	70	7
0.032	<u>1.1b</u>	51.0	130	32
	<u>1.3b</u>	69.0	1370	61
	<u>1.8b</u>	77.3	-	7

Versuch 1.11: $AlHBr_2 \times 2THF$, 1.3b, in Monoglyme

1.21 g (3.7 mmol) 1.3b wurden in 5 ml Monoglyme unter Rühren gelöst. Es resultierte eine etwa 0.6 M farblose Lösung.

Tab. 1.12 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.6 M Lösung von $\text{AlHBr}_2 \cdot 2\text{THF}$,

1.3b, in Monoglyme (vgl. Abb. 1.7) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
<u>1.9b</u>	12.9	85	12
<u>1.1b</u>	49.5	260	21
<u>1.8b</u>	77.9	30	21
<u>1.10</u>	85.7	ca 50	<0.1
<u>1.6b</u>	103.2	650	46

Versuch 1.12: $\text{AlHBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, 1.3b, in Diglyme

Aus 1.79 g (5.40 mmol) 1.3b und Diglyme wurden in einem graduierten Schlenkrohr 10.8 ml Lösung bereitet. Unter Rühren erhielt man eine klare Lösung.

Tab. 1.13 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $\text{AlHBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, 1.3b, in Diglyme

in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.6) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.50	<u>1.9b</u>	12.4	320	9
	<u>1.1b</u>	ca 50	breit	8
	<u>1.8b</u>	77.7	30	47
	<u>1.10</u>	85.4	ca 50	<0.1
	<u>1.11</u>	98.7	1420	36
0.25	<u>1.9b</u>	ca 8	} 350	} 14
	<u>1.9b</u>	12.5		
	<u>1.1b</u>	ca 50	breit	10
	<u>1.8b</u>	77.6	30	44
	<u>1.10</u>	85.5	ca 50	<0.1
	<u>1.11</u>	98.8	1580	32

Fortsetzung Tab. 1.13

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.
0.125	<u>1.9b</u>	ca 8	} 420	} 17
	<u>1.9b</u>	12.6		
	<u>1.1b</u>	ca 51	breit	17
	<u>1.8b</u>	77.6	30	43
	<u>1.10</u>	85.4	ca 50	<0.1
	<u>1.11</u>	98	1500	23
0.063	<u>1.9b</u>	7	330	9
	<u>1.9b</u>	13	290	11
	<u>1.1b</u>	ca 51	breit	20
	<u>1.8b</u>	77.6	29	41
	<u>1.10</u>	85.3	ca 50	<0.1
	<u>1.11</u>	99	1500	19
0.032	<u>1.9b</u>	5.7	230	12
	<u>1.9b</u>	12.6	230	12
	<u>1.1b</u>	ca 51	breit	31
	<u>1.8b</u>	77.6	27	33
	<u>1.11</u>	100	breit	12

Versuch 1.13: Darstellung von AlH_2I , 1.2c, in THF

Zu 6.0 ml einer 0.507 M AlI_3 /Diethylether-Lösung (3.04 mmol) (Darstellung analog AlBr_3 /Diethylether-Lösung) wurden bei RT langsam 10.9 ml (6.08 mmol) einer 0.555 M AlH_3 /THF-Lösung getropft. Nach einiger Zeit fiel ein feiner farbloser Niederschlag aus. Von dem LM wurden im Vakuum etwa 7 ml im Vakuum abkondensiert. Anschließend wurden 4 ml THF zugesetzt.

NMR-Daten von AlH_2I , 1.2c, in THF:

$\delta^{27}\text{Al}$: 102 ppm (h(1/2) = 5000 Hz)

daneben trat wenig Etherspaltprodukt auf (ca 1 %, $\delta^{27}\text{Al}$: 7 ppm).

Versuch 1.14: AlH_2I , 1.2c, in Diglyme

Zu 3.4 ml der überstehenden Lösung von 1.2c in THF gab man die gleiche Menge Diglyme. Das THF wurde anschließend im Vakuum abkondensiert. Zurück blieb eine klare, farblose Lösung.

NMR-Daten von AlH_2I , 1.2c, in Diglyme:

$\delta^{27}\text{Al}$: 103 ppm ($h(1/2) = 7000$ Hz)

daneben trat wenig Etherspaltprodukt auf (ca 1 %, $\delta^{27}\text{Al}$: 7 ppm).

Versuch 1.15: Darstellung von AlHI_2 , 1.3c, in THF

Zu 11.70 ml einer 0.507 M AlI_3 /Diethylether-Lösung (5.93 mmol) (Darstellung analog AlBr_3 /Diethylether-Lösung) wurden bei RT unter Rühren 5.30 ml (2.96 mmol) einer 0.555 M AlH_3 /THF-Lösung getropft. Kurz nach Beginn des Zutropfens begann ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach Entfernen des Diethylethers im Vakuum wurden insgesamt 18 ml THF zugesetzt. Von der überstehenden Lösung wurden 2 ml für das ^{27}Al -NMR-Spektrum entnommen.

Tab. 1.14 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlHI_2 , 1.3c, in THF

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm
<u>1.1c</u>	ca 35
<u>1.3c</u>	51.4
<u>2, 1.2c</u>	ca 100

Daneben tritt wenig Etherspaltprodukt bei 7 ppm auf

Versuch 1.16: AlHl_2 , 1.3c, in Diglyme

Zu 3.4 ml der überstehenden Lösung aus Versuch 1.15 gab man 3.4 ml Diglyme. Beim Entfernen des THF im Vakuum bildete sich eine geringe Menge eines feinen farblosen Niederschlags. Zur Aufnahme des ^{27}Al -NMR-Spektrums wurde ein Teil der überstehenden Lösung entnommen.

NMR-Daten von AlHl_2 , 1.3c, in Diglyme

$\delta^{27}\text{Al}$: 65 ppm ($h(1/2) = 5000 \text{ Hz}$)

daneben trat wenig (ca 1%) Etherspaltprodukt auf ($\delta^{27}\text{Al}$: 7 ppm).

Versuch 1.17: Darstellung von AlHBrCl , 1.11, in THF

818 mg (3.36 mmol) 1.2a und 1.118 g (3.36 mmol) 1.2b gab man in ein graduiertes Schlenkrohr und füllte bis 13.4 ml mit THF auf, wobei sich die Verbindungen unter Rühren sofort lösten.

Tab. 1.15 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlHBrCl , 1.11, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. Abb. 1.9) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.50	<u>1.1b</u>	52	-	} 83
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 55	-	
	<u>1a</u>	59	breit	
	<u>1.11</u>	72	1350	
	<u>1.8b</u>	77.5	25	
	<u>1.10</u>	85.4	50	4
	<u>1.13</u>	91.7	60	6
	<u>1.14</u>	96.7	55	4
	<u>1.8a</u>	100.8	10	2
				1

Fortsetzung Tab. 1.15

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.
0.25	<u>1.1b</u>	ca 52	-	} 98
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 55	-	
	<u>1.1a</u>	59	breit	
	<u>1.11</u>	73	1500	
	<u>1.8b</u>	77.5	-	} 2
	<u>1.10</u>	85.3	-	
	<u>1.13</u>	91.6	-	
	<u>1.14</u>	96.7	-	
	<u>1.8a</u>	100.8	-	
0.125	<u>1.1b</u>	ca 53	-	} >99
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 56	-	
	<u>1.1a</u>	59	breit	
	<u>1.11</u>	71	1500	
	<u>1.8b</u>	77.4	-	} <1
	<u>10</u>	85.6	-	
	<u>13</u>	92.1	-	
	<u>14</u>	96	-	
	<u>1.8a</u>	101.8	-	

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.
0.063	<u>1.1b</u>	ca 51	-	} 38
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 56	-	
	<u>1.1a</u>	59	-	
	<u>1.11</u>	71	1000	62
	<u>1.10</u>	ca 85	-	} <<1
	<u>1.13</u>	ca 92	-	
	<u>1.14</u>	ca 95	-	
	<u>1.8a</u>	100.8	-	
0.032	<u>1.1b</u>	ca 51	-	} ca 30
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 56	-	
	<u>1.1a</u>	59.9	-	
	<u>1.11</u>	73	1830	ca 70

Versuch 1.18: AlHBrCl , 1.11, in Diglyme

6 ml der unter Versuch 1.17 dargestellten Lösung wurde mit 6 ml Diglyme versetzt und das THF bei RT im Vakuum abkondensiert.

Tab 1.16 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von AlHBrCl , 1.11, in Diglyme in

Abhängigkeit von der Konzentration (vgl Abb. 1.9) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.50	<u>1.17</u>	19	1000	5
	<u>1.1a</u>	60	1500	} 77
	<u>1.11</u>	ca 70	-	
	<u>1.8b</u>	77.6	32	2
	<u>1.10</u>	85.5	40	5
	<u>1.13</u>	92.0	62	6
	<u>1.14</u>	97.1	58	3
	<u>1.8a</u>	100.6	30	2
0.25	<u>1.17</u>	20	850	13
	<u>1.1b</u>	ca 55	-	} 58
	<u>1.11</u>	ca 70	s. breit	
	<u>1.8b</u>	77.7	35	4
	<u>1.10</u>	85.5	59	7
	<u>1.13</u>	92.0	64	8
	<u>1.14</u>	97.1	58	7
	<u>1.8a</u>	100.9	33	3
0.125	<u>1.9b</u>	12	-	} 14
	<u>1.17</u>	19	-	
	<u>1.9a</u>	ca 22	-	
	<u>1.1b</u>	ca 52	s. breit	} 53
	<u>1.11</u>	ca 70	s. breit	
	<u>1.8b</u>	77.6	29	3
	<u>1.10</u>	85.5	32	8
	<u>1.13</u>	91.9	58	12
	<u>1.14</u>	97.0	58	7
	<u>1.8a</u>	100.8	29	3

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.063	<u>1.9b</u>	12	-	} 23
	<u>1.17</u>	19	-	
	<u>1.9a</u>	22	-	
	<u>1.1b</u>	ca 53	s. breit	51
	<u>1.8b</u>	77.6	26	3
	<u>1.10</u>	85.5	44	7
	<u>1.13</u>	91.7	52	8
	<u>1.14</u>	97.0	50	6
	<u>1.8a</u>	100.8	26	2
0.032	<u>1.9b</u>	12	-	} 19
	<u>1.17</u>	19	-	
	<u>1.9a</u>	22	-	
	<u>1.1b</u>	ca 53	s. breit	61
	<u>1.8b</u>	77.6	29	2
	<u>1.10</u>	85.4	33	6
	<u>1.13</u>	91.9	47	7
	<u>1.14</u>	97.0	35	3
	<u>1.8a</u>	100.8	27	1

Tab. 1.17 Temperaturabhängige ^{27}Al -NMR-Daten einer 0.25 M Lösung von

AlHBrCl , 1.11, in Diglyme (vgl. Abb. 1.10) (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
260	<u>1.9a, 1.9b, 1.17</u>	ca 19	s. breit	-
	<u>1.15, 1.16</u>	ca 56	s. breit	-
	<u>1.8b</u>	78.0	23	9
	<u>1.10</u>	85.8	61	27
	<u>1.13</u>	92.1	73	34
	<u>1.14</u>	97.2	23	23
	<u>1.8a</u>	100.9	25	7
240	<u>1.8b</u>	78.2	34	8
	<u>1.10</u>	85.9	130	25
	<u>1.13</u>	92.3	160	32
	<u>1.14</u>	97.3	130	23
	<u>1.8a</u>	100.9	46	12
220	<u>1.8b</u>	78.6	150	-
	<u>1.10</u>	86	-	-
	<u>1.13, 1.14</u>	96	-	-
	<u>1.8b</u>	101.0	-	-

Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1: Umsetzung von AlH_3 , 2, mit LiCl , 2.1a, in THF

Zu 709 mg (6.7 mmol) 2.1a pipettierte man bei RT 30.1 ml (16.7 mmol) einer 0.555M AlH_3 -Lösung in THF. Unter Rühren löste sich der Niederschlag rasch auf und man erhielt eine klare Lösung.

Tab. 2.1 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlH_3Cl ", 2.2a, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$ in Hz
0.555	113.4	1460	-2.91	3.4
0.278	112.5	1590		
0.139	111.9	1980		
0.069	111.9	2200		
0.035	111.8	2500		

Tab. 2.2 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.555M " LiAlH_3Cl "/THF-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
271	<u>1</u>	ca 105	-	-	-
	<u>2.2a</u>	122.8	-	1800	-
255	<u>1</u>	ca 100	-	-	-
	<u>2.2a</u>	123.6	-	1920	-
240	<u>1</u>	ca 100	-	-	-
	<u>2.2a</u>	123.7	-	1730	-
225	<u>1</u>	97.2	-	-	33
	<u>2.2a</u>	122.7	-	1700	67

Fortsetzung Tab. 2.2

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1\text{J}_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
215	<u>1</u>	97.2	-	280	38
	<u>2.2a</u>	122.3	-	1920	62
205	<u>1</u>	97.1	qu 162	160	51
	<u>2.2a</u>	124.3	-	2300	49
195	<u>1</u>	97.4	qu 170	130	70
	<u>2.2a</u>	120	-	s. breit	30

Versuch 2.2: Untersuchung einer " LiAlH_3Cl "-Lösung in Diglyme

Von 5 ml der LiAlH_3Cl -Lösung in THF (aus Versuch 2.1) wurde das LM im Vakuum abkondensiert. Den zähen Rückstand löste man in 5 ml Diglyme und kondensierte weiteres THF im Vakuum ab.

Tab. 2.3 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlH_3Cl , 2.2a, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.555	<u>1</u>	ca 100	--	-	-4.01	2.5
	<u>2.2a, 2.3a</u>	121.2	750	-		
0.278	<u>1</u>	98.2	400	19		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.0	620	81		
0.139	<u>1</u>	98.0	290	18		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.3	560	82		
0.069	<u>1</u>	98.0	250	19		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.7	510	81		
0.035	<u>1</u>	98.1	210	17		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.4	500	83		

Tab 2.4 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.555 M " LiAlH_3Cl "-Diglyme

Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm	$^1J_{\text{AlH}}$ in Hz	$h(1/2)$ in Hz	Integrat.-Verh.
273	<u>1</u>	98.4	qu 168	100	20
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.7	-	880	80
263	<u>1</u>	98.7	qu 173	60	22
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.5	-	1210	78
253	<u>1</u>	98.9	qu 173	50	28
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.9	-	1760	72
243	<u>1</u>	99.2	qu 174	50	38
	<u>2.2a, 2.3a</u>	122.7	-	2150	62
234	<u>1</u>	99.5	qu 173	49	-
	<u>2.2a, 2.3a</u>	ca 123	-	s. breit	-
223	<u>1</u>	99.7	qu 173	25	-
213	<u>1</u>	100.0	qu 170	117	-
203	<u>1</u>	100.0	-	224	-

Versuch 2.3: Umsetzung von AlH_3 , 2, mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, 2.4a, in THF

Zu 4.032 g (14.5 mmol) 2.4a pipettierte man bei RT 26.1 ml (14.5 mmol) einer 0.555 M AlH_3 -THF-Lösung. Unter Rühren löste sich das Salz auf. Es resultierte eine klare Lösung.

Tab. 2.5 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von "[Bu₄N]AlH₃Cl", 2.5a, in THF in
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, h(1/2) und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.
0.555	<u>2.7</u>	98.2	qu 174	36	24
	<u>2.5a, 2.6a</u>	122.5	-	1150	76
0.278	<u>2.7</u>	98.1	qu 174	30	21
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.6	-	1000	79
0.139	<u>2.7</u>	97.9	qu 175	20	21
	<u>2.5a, 2.6a</u>	122.6	-	910	79
0.069	<u>2.7</u>	97.7	qu 174	20	21
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.1	-	640	79
0.034	<u>2.7</u>	97.7	qu 174	20	18
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.5	-	690	82

Tab 2.6 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von "[Bu₄N]AlH₃Cl" in THF (0.555 M)
in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.
273	<u>2.7</u>	98.8	qu 174	34	29
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.9	-	1960	71
253	<u>2.7</u>	99.1	qu 175	56	52
	<u>2.5a, 2.6a</u>	125	-	3400	48
223	<u>2.7</u>	99.5	qu 171	113	-

Versuch 2.4: Untersuchung von [Bu₄N]AlH₃Cl, 2.5a, in Diglyme

Zu 5 ml der Lösung aus Versuch 2.3 gab man unter Rühren bei RT 5 ml Diglyme. Das THF wurde anschließend bei RT im Vakuum abkondensiert.

Tab 2.7 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von "[Bu_4N] AlH_3Cl ", 2.5a, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz. (M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.55	<u>2.7</u>	98.9	qu 174	24	77
	<u>2.5a, 2.6a</u>	121.0	-	1650	23
0.275	<u>2.7</u>	99.0	qu 174	34	78
	<u>2.5a, 2.6a</u>	121.5	-	1560	22
0.138	<u>2.7</u>	98.8	qu 174	30	79
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.8	-	1300	21
0.068	<u>2.7</u>	98.8	qu 174	21	79
	<u>2.5a, 2.6a</u>	122.6	-	1070	21
0.034	<u>2.7</u>	98.7	qu 174	20	79
	<u>2.5a, 2.6a</u>	123.1	-	820	21

Tab 2.8 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.555 M Lösung von "[Bu_4N] AlH_3Cl ", 2.5a, in Diglyme in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
272	<u>2.7</u>	99.4	qu 174	60	44
	<u>2.5a, 2.6a</u>	ca 123	-	2350	56
253	<u>2.7</u>	99.8	qu 174	93	-
230	<u>2.7</u>	100.3	-	220	-

Versuch 2.5: Einwirkung von LiBr auf AlH_3 in THF

In einem Schlenkkolben wurden 1.19 g (13.7 mmol) LiBr vorgelegt und 24.5 ml (13.7 mmol) einer 0.559 M AlH_3 -THF-Lösung bei RT langsam zugetropft. Dabei löste sich das LiBr vollständig auf.

Tab. 2.9 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlH_3Br ", 2.2b, in THF
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$
0.559	<u>2</u>	115	2920	-2.20
0.280	<u>2</u>	108	3000	
0.140	<u>2</u>	108	2920	
0.070	<u>2</u>	108	3120	
0.035	<u>2</u>	110	3500	

Versuch 2.6: Untersuchung von " LiAlH_3Br ", 2.2b, in Diglyme

10 ml einer 0.559 M Lösung von "2.2b" in THF (Versuch 2.5) wurden in ein graduiertes Schlenkrohr überführt und der größte Teil des LM im Vakuum abkondensiert. Danach setzte man 10 ml Diglyme zu und engte auf 10 ml ein.

Tab. 2.10 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlH_3Br ", 2.2b, in Diglyme
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$
0.559	<u>2.2b</u>	119.0	920	-2.82
0.280	<u>2.2b</u>	118.3	920	
0.140	<u>2.2b</u>	118.6	920	
0.070	<u>2.2b</u>	118.2	920	
0.035	<u>2.2b</u>	120.4	920	

Tab. 2.11 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.140 M Lösung von " LiAlH_3Br " in Diglyme in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Temp. (K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$
269	<u>2</u>	ca 100	-	2000
	<u>2.2b, 2.3b</u>	118.6	-	
254	<u>2</u>	99.0	-	-
	<u>2.2b, 2.3b</u>	119.2	-	
239	<u>2</u>	99.2	qu 173	150
	<u>2.2b, 2.3b</u>	ca 120	-	s. breit
223	<u>2</u>	99.6	qu 173	90

Versuch 2.7: Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$, 2.5b, in THF

Zu 3.580 g (11.10 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ tropfte man bei RT 19.9 ml einer 0.559 M AlH_3 -THF-Lösung. Unter Rühren löste sich 2.4b sofort auf. Die klare Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 2.12 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$, 2.5b, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz. (M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$
0.559	<u>2.5b</u>	119.2	1950
0.280	<u>2.5b</u>	117.1	1840
0.140	<u>2.5b</u>	117.9	1730
0.070	<u>2.5b</u>	117.9	1620
0.035	<u>2.5b</u>	117.5	1660

Tab. 2.13 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.140M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$ in THF in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$
245	<u>2.5b</u> , <u>2.6b</u> , <u>2.7</u>	ca 104	-	4300
224	<u>2.7</u>	99.6	-	290
204	<u>2.7</u>	99.8	qu 174	230

Versuch 2.8: Untersuchung einer $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$ -Lösung

8.0 ml der Lösung von 2.5b in THF (Versuch 2.7) wurde im Vakuum eingeeengt. Danach fügte man 8.0 ml Diglyme hinzu und entfernte das restliche THF im Vakuum.

Tab. 2.14 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$, 2.5b, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$
0.559	<u>2.5b</u>	122.0	2330
0.280	<u>2.5b</u>	121.0	2120
0.140	<u>2.5b</u>	119.6	1960
0.070	<u>2.5b</u>	120.6	1830
0.035	<u>2.5b</u>	120.7	2000

Tab. 2.15 ^{27}Al -NMR-Spektroskopische Daten einer 0.140 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{Br}$ in Diglyme in Abhängigkeit von der Temperatur (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$
268	<u>2.7</u>	97	-
	<u>2.5b</u> , <u>2.6b</u>	ca 120	-
258	<u>2.7</u>	97.9	620
	<u>2.5b</u> , <u>2.6b</u>	ca 120	-
238	<u>2.7</u>	100.1	210
218	<u>2.7</u>	100.5	250

Versuch 2.9: Untersuchung von "LiAlH₃I" in THF

Bei RT gab man zu 544 mg (4.1 mmol) LiI 7.3 ml einer 0.559 M AlH₃-THF-Lösung, wobei sich das Salz unter Rühren löste.

Tab. 2.16 ²⁷Al- und ⁷Li-NMR-spektroskopische Daten von "LiAlH₃I", 2.2c, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Konz.(M)	Verb.	δ ²⁷ Al	h(1/2)	δ ⁷ Li
0.559	<u>2</u>	109	3100	-2.03
0.280	<u>2</u>	109	2800	
0.140	<u>2</u>	110	2800	
0.070	<u>2</u>	110	2800	
0.035	<u>2</u>	109	3200	

Versuch 2.10: Untersuchung von "LiAlH₃I" in Diglyme

3 ml der Lösung aus Versuch 2.9 werden mit 3 ml Diglyme versetzt. Beim Entfernen des THF im Vakuum fällt nach einiger Zeit ein feiner Niederschlag von LiI aus. Zur Aufnahme der NMR-Spektren läßt man den Niederschlag absitzen, und hebert die überstehende Lösung ab.

NMR-spektroskopische Daten:

δ²⁷Al: 110 ppm (h(1/2) = 3100 Hz), δ⁷Li: -3.77 (h(1/2) = 2.9 Hz)

Versuch 2.11: Umsetzung von LiCl mit AlH₂Cl×2THF

Zu 139.0 mg (3.3 mmol) LiCl fügte man bei RT 6.6 ml einer 0.50 M (3.30 mmol) Lösung von AlH₂Cl in THF hinzu. Unter Rühren löste sich das LiCl auf.

Tab. 2.17 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von $\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$, 2.3a, in THF
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	-3.10	2.5
	<u>2.6b</u>	112.0	d 330	400		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	ca 112	-	-		
0.25	<u>2.8a</u>	100.7	-	-		
	<u>2.6b</u>	111.7	d 335	470		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	ca 120	-	-		
0.125	<u>2.8a</u>	100.7	-	-		
	<u>2.6b</u>	111.7	d 330	450		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	ca 120	-	-		
0.063	<u>2.8a</u>	100.7	-	-		
	<u>2.6b</u>	111.8	d 323	500		
0.032	<u>2.8a</u>	100.7	-	-		
	<u>2.6b</u>	112,1	d 324	540		

Versuch 2.12: Umsetzung von LiCl mit $\text{AlH}_2\text{Cl} \times 2\text{THF}$ in Diglyme

86.9 mg (2.05 mmol) LiCl versetzte man bei RT mit 4.1 ml einer 0.50M (2.05 mmol) Lösung von AlH_2Cl in Diglyme. Unter Rühren löste das LiCl auf.

Tab. 2.18 ^{27}Al - und ^7Li - NMR-spektroskopische Daten von " $\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$ ", 2.3a, in Diglyme
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	AlCl_3	ca 55	-	3000	26	-4.06	1.8
	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6a</u>	112.5	d 350	330	22		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	123.4	-	580	53		
0.25	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6a</u>	112.4	d 350	340	31		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	123.2	-	620	69		
0.125	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6a</u>	112.5	d 345	320	32		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	123.4	-	660	68		
0.064	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6a</u>	112.5	d 345	375	32		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	123.2	-	620	68		
0.032	<u>2.8a</u>	100.8	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6a</u>	112.2	d 350	330	39		
	<u>2.2a, 2.3a</u>	123.3	-	-	61		

Versuch 2.13: Umsetzung von LiCl mit AlHCl_2 in THF

Zu 423.8 mg (10.0 mmol) LiCl tropfte man bei RT 12.5 ml einer 0.80 M Lösung von AlHCl_2 (10.0 mmol) in THF. Unter Rühren löste sich der Niederschlag rasch auf.

Tab. 2.19 ^{27}Al und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlHCl_3 ", 2.6a, in THF in

Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, J und $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.80	<u>2.8a</u>	100.8	-	12	22	-3.30	2.5
	<u>2.6a</u>	111.1	d 310	370	78		
0.40	<u>2.8a</u>	100.8	-	10	22		
	<u>2.6a</u>	111.5	d 308	330	78		
0.20	<u>2.8a</u>	101.3	-	10	25		
	<u>2.6a</u>	111.9	d 303	345	75		
0.10	<u>2.8a</u>	101.3	-	10	30		
	<u>2.6a</u>	112.0	d 311	360	70		
0.05	<u>2.8a</u>	100.7	-	13	31		
	<u>2.6a</u>	111.5	d 315	355	69		

Versuch 2.14: Umsetzung von LiCl mit AlHCl_2 in Diglyme

Unter Rühren gab man zu einer Suspension von 117.0 mg (2.76 mmol) LiCl in 3 ml Diglyme 3.45 ml einer 0.80 M Lösung von AlHCl_2 (2.76 mmol) in Diglyme. Nach etwa 5 min hatte sich der Niederschlag gelöst. Es lag eine klare Lösung vor.

Tab. 2.20 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von " LiAlHCl_3 ", 2.6a, in Diglyme

in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, J und $h(1/2)$ in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.428	<u>2.8a</u>	100.7	-	9	15	-4.05	3.2
	<u>2.6a</u>	112.2	d 330	300	85		
0.214	<u>2.8a</u>	100.7	-	10	16		
	<u>2.6a</u>	112.2	d 330	282	84		

Fortsetzung Tab. 2.20

Konz. (M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
0.107	<u>2.8a</u>	100.7	-	9	19
	<u>2.6a</u>	112.2	d 332	240	81
0.054	<u>2.8a</u>	100.7	-	8	27
	<u>2.6a</u>	111.9	d 330	250	73
0.027	<u>2.8a</u>	100.7	-	10	44
	<u>2.6a</u>	111.9	d 330	260	56

Versuch 2.15: Umsetzung von LiBr mit AlH_2Br in THF

279 mg (3.2 mmol) LiBr versetzte man unter Rühren bei RT mit 6.4 ml einer 0.50 M Lösung (3.2 mmol) von AlH_2Br in THF. Dabei löste sich das eingesetzte LiBr rasch zu einer klaren Lösung auf.

Tab. 2.21 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von " $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ ", 2.3b, in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2.8b</u>	77.5	-	$\ll 1$	-	-
	<u>2</u> , <u>2.2b</u> , <u>2.3b</u> , <u>2.6b</u>	98.9	1300	>99		
0.25	<u>2.8b</u>	77.4	-	$\ll 1$	-2.33	2.6
	<u>2</u> , <u>2.2b</u> , <u>2.3b</u> , <u>2.6b</u>	94.3	1170	>99		
0.125	<u>2.8b</u>	77.3	-	$\ll 1$		
	<u>2</u> , <u>2.2b</u> , <u>2.3b</u> , <u>2.6b</u>	91.7	1830	>99		
0.063	<u>2</u> , <u>2.2b</u> , <u>2.3b</u> , <u>2.6b</u>	83.4*	2400	-		
0.032	<u>2</u> , <u>2.2b</u> , <u>2.3b</u> , <u>2.6b</u>	83.4*	2250	-		

*) Die Signale zeigen eine Schulter bei tieferem Feld

Versuch 2.16: Umsetzung von LiBr mit AlH_2Br in Diglyme

206 mg (2.4 mmol) LiBr wurden bei RT mit 4.8 ml einer 0.50 M Lösung von AlH_2Br (2.4 mmol) in Diglyme versetzt. Unter Rühren löste sich das Salz rasch zu einer klaren Lösung auf.

Tab. 2.22 ^{27}Al - und ^7Li - NMR-spektroskopische Daten von " $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ ", 2.3b, in Diglyme in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2.6b</u>	103.8	-	830	17	-	-
	<u>2.2b,2.3b</u>	120.3	-	1330	83		
0.25	<u>2.6b</u>	103.4	t 250	660	24	-3.82	2.7
	<u>2.2b,2.3b</u>	119.9	-	1330	76		
0.125	<u>2.6b</u>	102.7	t 250	580	26		
	<u>2.2b,2.3b</u>	119.6	-	1250	74		
0.063	<u>2.8b</u>	77.4	-	-	<<1		
	<u>2.6b</u>	102.7	t 250	580	43		
	<u>2.2b,2.3b</u>	118.2	-	1080	57		
0.032	<u>2.8b</u>	77.6	-	-	<<1		
	<u>2.6b</u>	102.7	t 250	500	43		
	<u>2.2b,2.3b</u>	118.7	-	1160	57		

Tab. 2.23 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.125 M Lösung von

" $\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$ " in THF in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm	$h(1/2)$ in Hz
270	<u>2.6b</u>	105.5	-
	<u>2.2b, 2.3b</u>	ca 120	-
254	<u>2.8b</u>	78.1	-
	<u>2.2b, 2.3b, 2.6b</u>	ca 110	2750
244	<u>2.8b</u>	78.1	-
	<u>2.2b, 2.3b, 2.6b</u>	ca 107	3150
218	<u>2.8b</u>	78.3	-

Versuch 2.17: Umsetzung von LiBr mit AlHBr_2 in THF

Zu 253 mg (2.9 mmol) LiBr gab man bei RT 5.8 ml einer 0.50 M Lösung von AlHBr_2 (2.9 mmol) in THF. Unter Rühren erhielt man nach kurzer Zeit eine klare Lösung.

Tab. 2.24 ^{27}Al - und ^7Li - NMR-spektroskopische Daten von " LiAlHBr_3 ", 2.6b, in THF

in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2.8b</u>	77.4	13	30	-	-
	LiAlBr_3Cl	85.3	-	<<1		
	<u>2.6b, 2.8b</u>	93.4	1000	70		
0.25	<u>2.8b</u>	77.3	14	33	-2.76	2.5
	LiAlBr_3Cl	85.3	-	<<1		
	<u>2.6b, 2.8b</u>	89.4	1000	67		
0.125	<u>2.8b</u>	77.3	14	44		
	<u>2.6b, 2.8b</u>	84	-	56		
0.063	<u>2.8b</u>	77.2	57	-		
0.032	<u>2.8b</u>	77.2	78	-		

Tab. 2.25 ^{27}Al -NMR-spektroskopische Daten einer 0.25 M Lösung von " LiAlHBr_3 " in THF in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. (K)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm	$h(1/2)$ in Hz
268	<u>2.8b</u>	77.8	11
	LiAlBr_3Cl	85.3	-
	<u>2.6b</u>	102.0	800
226	<u>2.8b</u>	78.2	9
	LiAlBr_3Cl	85.3	-
	<u>2.6b</u>	102	breit

Versuch 2.18: Umsetzung von LiBr mit AlHBr_2 in Diglyme

263.0 mg (3.03 mmol) LiBr wurden mit 6.05 ml einer 0.5 M Lösung von AlHBr_2 (3.03 mmol) in Diglyme versetzt. Unter Rühren löste sich das LiBr bei RT vollständig auf.

Tab. 2.26 ^{27}Al - und ^7Li - NMR-spektroskopische Daten von " LiAlHBr_3 ", 2.6b, in Diglyme
in Abhängigkeit von der Konzentration (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Konz.(M)	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
0.50	<u>2.8b</u>	77.5	-	8	34	-	-
	LiAlBr_3Cl	85.4	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6b</u>	102.1	d 250	530	66		
0.25	<u>2.8b</u>	77.5	-	8	28	-4.03	2.7
	LiAlBr_3Cl	85.4	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6b</u>	102.3	d 250	560	72		
0.125	<u>2.8b</u>	77.5	-	10	30		
	LiAlBr_3Cl	85.3	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6b</u>	102.2	d 255	570	70		
0.063	<u>2.8b</u>	77.5	-	10	34		
	LiAlBr_3Cl	85.3	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6b</u>	102.3	d 260	530	66		
0.032	<u>2.8b</u>	77.4	-	9	41		
	LiAlBr_3Cl	85.3	-	-	$\ll 1$		
	<u>2.6b</u>	102.0	d 250	530	59		

Versuche zu Kapitel 3

Versuch 3.1: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

10 ml einer 0.940 M (9.40 mmol) Lösung von 1 in THF wurden in einem Schlenkrohr auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren tropfte man in die Alanat-Lösung eine Lösung von 0.95 ml 3.1a (9.40 mmol) in 25 ml THF hinzu. Nach beendeter Gasentwicklung bei -78°C ließ man über Nacht auftauen.

IR: ν_{AlH} : 1690 cm^{-1} , leicht asymmetrische Bande

Tab. 3.6 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1\text{J}_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.3	qu 175	80	33	-2.68	2.6
<u>3.3a</u>	105	-	breit	33		
<u>3.2a</u>	123.0	-	520	33		

Die ^{13}C - und ^1H NMR-Daten sind dem Kapitel 3.2, Tab. 3.1 zu entnehmen

Versuch 3.2: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Nacheinander wurden 10 ml einer 0.940 M Lösung von 1 (9.40 mmol) in THF, 5.2 ml THF und 1.89 ml 3.1a (18.80 mmol) bei -196°C eingefroren. Man ließ an der HV-Apparatur (zur Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffs) von -78°C bis auf RT auftauen. Entwickelte Menge an H_2 : 18.9 mmol (101 %). Da sich während der Reaktion ein Niederschlag bildete, wurde vor der NMR-Messung mit THF auf das Doppelte verdünnt, wobei dieser in Lösung ging.

IR: ν_{AlH} : 1720 cm^{-1} , Schultern bei 1765 und 1695 cm^{-1}

Tab. 3.7 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit

2 Mol Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>3.3a</u>	ca 90	-	-2.30	3.6
<u>1</u> , <u>3.2a</u>	104.6	2000		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.1, Kapitel 3.2, zu entnehmen

Versuch 3.3: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (Molverhältnis 1 : 3)

Zu 10 ml einer 0.940 M Lösung von 1 (9.40 mmol) in THF tropfte man unter Rühren bei -78°C 2.84 ml (28.2 mmol) 3.1a, gelöst in 24 ml THF. Nach beendeter Gasentwicklung ließ man auf RT auftauen. Es entstand eine klare Lösung

IR: ν_{AlH} : 1760 cm^{-1} , mit Schultern bei 1720 und 1690 cm^{-1}

Tab. 3.8 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit

3 Mol Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>3.5a</u>	66.1	330	32	-2.47	5.1
<u>3.3a</u> , <u>3.4a</u>	85.8	940	68		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.1, in Kapitel 3.2, zu entnehmen

Versuch 3.4: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Dimethylaminoethanol, 3.1a, in THF (Molverhältnis 1 : 4)

Analog Versuch 3.2 setzte man ein: 5 ml einer 0.940 M Lösung von 1 (4.70 mmol) in THF, 12.5 ml THF, 1.89 ml (18.8 mmol) 3.1a. Entwickelte Menge an H_2 :

19.06 mmol (101 %). Nach Einengen auf etwa 1/3tel des ursprünglichen Volumens fielen in der Kälte 950 mg (44 %) farblose Kristalle von 3.5a vom Schmp. 55°C aus. Die Kristalle geben leicht THF ab.

$C_{20}H_{48}AlLiN_4O_5$ (458.55)

ber. C 52.39 H 10.55 Al 5.88 N 12.22

gef. C 47.11 H 10.50 Al 5.97 N 11.34

IR: keine AlH Bande vorhanden

^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten von 3.5a in THF:

$\delta^{27}Al$: 65.9 ppm $h(1/2) = 325$ Hz, δ^7Li : -2.43 ppm $h(1/2) = 4.2$ Hz

Die ^{13}C und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.1, in Kapitel 3.2, zu entnehmen

Versuch 3.5: Umsetzung von $LiAlH_4$, 1, mit N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Die Umsetzung wurde wie in Versuch 3.2 beschrieben vorgenommen: 642.6 mg (3.58 mmol) 3.1b, 11 ml THF, 6.1 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (3.58 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 4.08 mmol (114 %).

IR: ν_{AlH} : 1690 cm^{-1}

Tab. 3.9 ^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$, 1, mit 1 Mol N-Methylephedrin, 3.1b (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}Al$	$^1J_{AlH}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	δ^7Li	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.2	qu 175	63	32	-2.56	7.5
<u>3.3b</u>	105	-	s. breit	32		
<u>3.2b</u>	122	-	1600	36		

Die ^{13}C - und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.2, in Kapitel 3.2, zu entnehmen

Versuch 3.6: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in THF (Molverhältnis 1 : 2)

Analog Versuch 3.2 wurden eingesetzt: 933 mg (5.2 mmol) 3.1b in 3 ml THF, 3 ml THF, 4.4 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (2.6 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 5.49 mmol (105 %).

IR: ν_{AlH} : 1735 cm^{-1} , mit Schulter bei 1785 cm^{-1}

Tab. 3.10 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 2 Mol N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh. *	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
<u>1</u>	94.1	3500	-	-1.94	18.8	43
<u>3.5b</u>			7	-1.64	18.0	54
<u>3.4b</u>			30	-1.42	-	3
<u>3.3b</u>			58			
<u>3.2b</u>			5			

Das ^7Li -NMR-Spektrum einer 0.75 M Lösung zeigte 1 Signal bei 1.65 ppm ($h(1/2) = 22\text{Hz}$) mit Schulter bei etwa 1.45 ppm

*) Die Integrationsverhältnisse wurden dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.2 in Kapitel 3.2, zu entnehmen

Versuch 3.7: Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 3 Mol N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in THF

Entsprechend Versuch 3.2 wurden eingesetzt: 355.1 mg (1.98 mmol) 3.1b in 2 ml THF, 1ml THF, 1.12 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (0.66 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 2.25 mmol (113 %).

Tab. 3.11 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 3 Mol

N-Methyl-ephedrin, 3.1b in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh. *	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
<u>3.5b</u>	ca 63	1740	40	-1.88	-	3
<u>3.4b</u>	} Schulter 80 }	}	30	-1.73	-	47
<u>3.3b</u>			17	-1.52	10.3	50
<u>3.2b</u>			9			

Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt für eine 0.75 M Lösung 2 Signale bei -1.74 ppm

$h(1/2) = 29 \text{ Hz}$ und -1.42 ppm $h(1/2) = 8.3 \text{ Hz}$

*) Die Integrationsverhältnisse sind dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.2, in Kapitel 3.2, zu entnehmen

IR: ν_{AlH} : 1745 cm^{-1} , mit breiter Schulter bei etwa 1780 cm^{-1}

Versuch 3.8: Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 4 Mol N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in THF

Man setzte entsprechend Versuch 3.2 um: 2.032 g (11.33 mmol) 3.1b in 4 ml THF, 2.5 ml THF, 4.8 ml einer 0.590 M Lösung von 1 in THF (2.83 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 11.65 mmol (103 %). Aus der Lösung kristallisierten nach Einengen auf etwa 1/3tel des ursprünglichen Volumens 306 mg (14 %) 3.5b als farblose Kristalle vom Schmp. $73 - 77^\circ\text{C}$ aus.

$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{AlLiN}_4\text{O}_4$ (747.18)

ber. C 70.73 H 8.63 N 7.53

gef. C 70.76 H 8.20 N 7.53

NMR-spektroskopische Daten

$\delta^{27}\text{Al}$: 61.0 ppm $h(1/2) = 1625 \text{ Hz}$; $\delta^7\text{Li}$: -1.51 ppm $h(1/2) = 6.8 \text{ Hz}$

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.2, in Kapitel, 3.2 zu entnehmen.

Versuch 3.9: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-Methyl-ephedrin, 3.1b, in Diethylether (Molverhältnis 1 : 1)

Versuchsdurchführung wie bei Versuch 3.2 beschrieben: 662.7 mg (3.70 mmol) 3.1b in 15 ml Ether, 15 ml Ether, 6.17 ml einer 0.600 M Lösung von 1 in Ether. Entwickelte Menge an H_2 : 3.97 mmol (107 %). Es entsteht eine klare Lösung.

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{27}\text{Al}$: 100.3 ppm mit kleiner Schulter bei 90 ppm, $\delta^7\text{Li}$: -1.97 ppm, $h(1/2)=8.9$ Hz
 $\delta^{13}\text{C}$ in ppm: i-C 143.8, o-C 127.0, m-C 128.2, p-C 127.4, CHO 76.1 breit, CHMe 66.6, NMe 35.0 breit, Me 9.7.

Versuch 3.10: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Entsprechend Versuch 3.2 wurden umgesetzt: 382 mg (1.35 mmol) 3.1c in 1 ml THF, 1.6 ml THF, 2.28 ml einer 0.590 M Lösung von 1 in THF (1.35 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 1.41 mmol (105 %). Die klare Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 3.12 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.3	176	80	-3.13	8.9
<u>3.2c</u> , <u>3.3c</u>	ca 118	-	s. breit		

IR: ν_{AlH} : 1735 cm^{-1} , mit Schultern bei 1695 und 1790 cm^{-1}

Versuch 3.11: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Analog Versuch 3.2 kamen zur Reaktion: 1.085 g (3.83 mmol) 3.1c in 4 ml THF, 1 ml THF, 3.2 ml einer 0.590 M Lösung von 1 in THF (1.92 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 3.89 mmol (102 %). Es entstand eine klare Lösung.

Tab. 3.13 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 2 Mol Darvonalkohol, 3.1c, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.
<u>1</u>	96.9	-3.16	14.0	70
<u>3.2c</u> , <u>3.3c</u>	ca 105	-1.82	16.0	30
<u>3.4c</u> , <u>3.5c</u>				

IR: ν_{AlH} : 1750 cm^{-1} , 1790 cm^{-1}

Versuch 3.12: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in THF (Molverhältnis 1 : 3)

Man setzte entsprechend Versuch 3.2 um: 1.014 g (3.58 mmol) 3.1c in 1.5 ml THF, 0.8 ml THF, 2.0 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (1.19 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 3.95 mmol (110 %).

IR: ν_{AlH} : ca 1710 cm^{-1} , sehr breit

^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten:

$\delta^{27}\text{Al}$: 82 ppm $h(1/2) = 5100\text{ Hz}$, $\delta^7\text{Li}$: -1.81 ppm $h(1/2) = 14.0\text{ Hz}$

Versuch 3.13: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in THF
(Molverhältnis 1 : 4)

Durchführung wie bei Versuch 3.2 beschrieben: 3.203 g (11.30 mmol) 3.1c in 4 ml THF, 1.5 ml THF, 4.80 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (2.83 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 11.72 mmol (104 %). Kristallisationsversuche blieben trotz mehrmaligen Einengens erfolglos.

IR: Keine AlH Bande

^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten in THF:

$\delta^{27}\text{Al}$: 66 ppm $h(1/2) = 3300$ Hz, $\delta^7\text{Li}$: -1.81 ppm $h(1/2) = 15.6$ Hz

Versuch 3.14: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Darvonalkohol, 3.1c, in Diethylether (Molverhältnis 1 : 1)

Zur Reaktion gebracht wurden: 837 mg (2.95 mmol) 3.1c in 2 ml Ether, 2.9 ml Ether, 4.9 ml einer 0.600 M Lösung von 1 in Ether (2.94 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 3.31 mmol (112 %).

Zum Lösen des sich gebildeten Niederschlags wurden 15 ml Ether zugesetzt. Nach 3 d wurde der sehr feine Niederschlag mit einer G4-Fritte abgetrennt. Für die NMR-Spektren des Niederschlags wurde ein Teil in THF gelöst, der Rest wurde im HV getrocknet.

Auswaage: Insgesamt etwa 400 mg

Schmp.: ab 180°C trüb gescholzen, ab 220°C klar

Analyse des Niederschlags: gef. Al 4.48 %, H 0.53%; Verhältnis Al : H; 1 : 3.2

Tab. 3.14 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol Darvonalkohol, 3.1c (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

	Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
Diethyletherlösung:	<u>1</u>	100.9	380	-2.87	18.9
	<u>3.2c</u> , <u>3.3c</u>	ca 110	-		
Niederschlag in THF:	<u>1</u>	96.5	90	-3.20	8.0
	<u>3.2c</u>	ca 117	breit	-1.83	8.0

Das Verhältnis der ^7Li -Signale beträgt 4 (-3.20 ppm) : 1 (-1.83 ppm)

Versuch 3.15: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Pinakol, 3.6a, in THF

Man setzte entsprechend Versuch 3.2 um: 1.290 g (10.9 mmol) 3.6a, 20 ml THF, 18.5 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (10.9 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 23.2 mmol (106 %). Der beim Rühren bei RT innerhalb von 5 Wochen gebildete Niederschlag von 3.9a, wurde mit einer G 3 Fritte abgetrennt. Auswaage: 940 mg (51 %); Schmp.: > 360°C

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{AlLiO}_5$ (338.35)

ber. C 56.80 H 9.53 H⁻ 0.00 Al 7.97

gef. C 55.16 H 9.22 H⁻ 0.28 Al 7.85

IR: ν_{AlH} : 1695 cm^{-1} mit schwacher Schulter bei 1788 cm^{-1}

Tab. 3.15 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol Pinakol, 3.6a, in THF (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1\text{J}_{\text{AlH}}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
<u>3.8a</u>	60.3	-	1000	50	-2.94	30.8
<u>1</u>	96.2	qu 173	95	50	-2.70	

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind dem Text in Kapitel 3.3 zu entnehmen

Versuch 3.16: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Pinakol, 3.6a, in THF
(Molverhältnis 1 : 2)

Wie in Versuch 3.2 beschrieben, wurden eingesetzt: 872 mg (7.38 mmol) 3.6a in 2 ml THF, 5.5 ml THF, 5.9 ml einer 0.625M Lösung von 1 (3.69 mmol) in THF, Entwickelte Menge an H_2 : 13.8 mmol (94 %). Bei RT bildete sich rasch ein Niederschlag von 3.9a. Zur Analyse dieses Niederschlages wurde die Umsetzung mit 23.12 mmol 3.6a wiederholt. Dabei wurden 3.455 g (98 %) 3.9a vom Schmp. $>400^\circ\text{C}$ isoliert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{AlLiO}_{4.5}$ (302.30)

ber. C 55.63 H 9.32 Al 8.93

gef. C 53.70 H 9.10 Al 8.33

^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von 3.8a in THF bei 254 K:

$\delta^{27}\text{Al}$: 57.8 ppm $h(1/2) = 2700$ Hz, $\delta^7\text{Li}$ -3.19 ppm mit Schultern bei -2.98 und -2.72 ppm

Versuch 3.17: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit 1,1'-Binaphthol, 3.6b, in THF
(Molverhältnis 1 : 1)

Zur Umsetzung gemäß Versuch 3.2 kamen: 1.510 g (5.27 mmol) 3.6b in 12 ml THF, 8 ml THF, 5.22 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (5.27 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 10.82 mmol (103 %). Beim Auftauen auf RT fiel ein feiner Niederschlag aus, der abgetrennt, mit etwa 10 ml THF gewaschen, und im HV getrocknet wurde. Auswaage: 665 mg; Schmp.: ab 360°C Zersetzung. Aus der Mutterlauge fiel beim Stehen erneut wenig Niederschlag aus.

Analyse des Niederschlages:

gef: Al 4.14 H⁻ 0.08; Verhältnis Al : H⁻ ; 1.93 : 1

Tab. 3.16 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol 1,1'-Binaphthol, 3.6b, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>3.8b</u>	41	2000	20	-3.22	3.9
<u>1</u> , <u>3.7b</u>	99.4	1650	80		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.4, in Kapitel 3.3.1 zu entnehmen

Versuch 3.18: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-Methyl-diethanolamin, 3.6c, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Nacheinander wurden 1.125 g (9.44 mmol) 3.6c, 16.65 mmol THF und 16.7 ml einer 0.559 M Lösung von 1 in THF (9.44 mmol) bei -196°C eingefroren. Man ließ unter Rühren über Nacht auf RT kommen. Der gebildete Wasserstoff wurde nicht bestimmt. Die klare Lösung diente zur Aufnahme der NMR-Spektren.

IR: ν_{AlH} : 1695 cm^{-1}

Tab 3.17 ^{27}Al -und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol N-Methyl-diethanolamin, 3.6c, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>3.8c</u>	ca 55	-	breit	-2.93	3.3
<u>3.10c</u>	68	d 170	-		
<u>1</u>	96.8	qu 174	100		
<u>3.7c</u> , <u>3.11c</u>	118	-	breit		

Versuch 3.19: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-Methyl-diethanolamin, 3.6c, in THF (Molverhältnis 1 : 2)

Es wurde dem Versuch 3.2 entsprechend umgesetzt: 0.920 g (7.70 mmol) 3.6c, 6.20 ml THF, 6.80 ml einer 0.566 M Lösung von 1 in THF. Entwickelte

Menge an H_2 : 15.54 mmol (101 %). Die Lösung wurde in mehreren Stufen eingeeengt und jeweils in der Kälte gelagert, jedoch kristallisierte 3.8c nicht aus.

IR: keine AlH-Bande

^{27}Al - und 7Li -NMR-spektroskopische Daten von 3.8c in THF:

$\delta^{27}Al$: 55.2 ppm $h(1/2) = 1200$ Hz, δ^7Li : -2.48 ppm $h(1/2) = 9.3$ Hz mit Schulter bei -2.69 ppm

Versuch 3.20: Umsetzung von $LiAlH_4$, 1, mit (S,S)-1,4-Dipyrrolidino-2,3-butandiol, 3.6d, in THF

Entsprechend dem Versuch 3.2 wurden umgesetzt: 571 mg 3.6d (2.5 mmol) in 2 ml THF, 2.8 ml THF, 4.24 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (2.5 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 5.08 mmol (102 %). Nach dem Auftauen auf RT bildet sich ein sehr feiner Niederschlag, der nach 1 d abgetrennt und getrocknet wurde. Auswaage: 645 mg, Schmp: ab 156°C glasig, ab 285°C geschmolzen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte sofort nach der Umsetzung.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 5.63 H⁺ 0.00

Tab. 3.18 ^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$, 1, mit 1 Mol (S,S)-1,4-Dipyrrolidino-2,3-butandiol, 3.6d, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Temp.(K)	Verb.	$\delta^{27}Al$	Integrat.-Verh.	$h(1/2)$	δ^7Li	$h(1/2)$
243	<u>3.7d</u>	101	-	3600	-2.00 Schulter -2.4	ca 65
298	<u>1</u> , <u>3.7d</u>	98	80	1000	-1.95	ca 60
	<u>3.8d</u>	ca 60	20	-	Schulter -2.1	

Versuch 3.21: Umsetzung von LiAlH_4 , 1 mit Diethanolamin, 3.13a, in THF
(Molverhältnis 1 : 1)

Es wurde dem Versuch 3.2 entsprechend eingesetzt: 545 mg (5.18 mmol) 3.13a in 30 ml THF, 5 ml THF, 5.13 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (5.18 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 16.26 mmol (105 %). Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Auswaage: 816 mg; Schmp.: $> 380^\circ\text{C}$.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 13.36 H⁻ 0.32; Verhältnis Al : H⁻ = 1 : 0.64

Tab. 3.19 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 mit 1 Mol Diethanolamin, 3.15a, in THF (δ in ppm, h(1/2) und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
<u>3.15a</u>	61.9	-	550	53	-2.90	26*
<u>1</u>	96.0	qu 175	80	47		

* mit etwas Niederschlag

Versuch 3.22: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit Triethanolamin, 3.13b, in THF
(Molverhältnis 1 : 1)

Es wurden nacheinander 1.280 g (8.58 mmol) 3.12b, 14.7 ml THF und 15.2 ml einer 0.566 M Lösung von 1 (8.58 mmol) in THF bei -196°C eingefroren. Man ließ von -78°C auftauen (die entwickelte H_2 -Menge wurde in einem kleineren Ansatz zu 101 % bestimmt). Nach 3 d Rühren bei RT wurden 265 mg 3.15b (4.5 %) vom Schmp. $85 - 87^\circ\text{C}$ als farbloser Niederschlag abgetrennt. Aus der Mutterlauge fiel nach mehreren Tage wieder wenig Niederschlag aus.

$C_{24}H_{48}Al_3Li_3N_4O_{12}$ (686.43)

ber. C 42.00 H 7.05 Al 11.79 H⁻ 0.00 N 8.16

gef. C 41.76 H 7.29 Al 13.06 H⁻ 0.03 N 6.84

Tab. 3.20 ^{27}Al - und 7Li -NMR-spektroskopische Daten der Umsetzung von 1 Mol

$LiAlH_4$ mit 1 Mol Triethanolamin, 3.12b, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}Al$	$^1J_{AlH}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	δ^7Li	$h(1/2)$
<u>3.13b</u>	64.5	-	950	67	-2.79	11.5
<u>1</u>	96.6	qu ca 168	130	33		

Versuch 3.23: Umsetzung von $LiAlH_4$, 1, mit N-Methyl-ethanolamin, 3.16a, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Es wurden dem Versuch 3.2 entsprechend eingesetzt: 0.80 ml (10 mmol) 3.16a, 18.6 ml THF, 17.0 ml einer 0.590 M Lösung von 1 in THF (10 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 20.2 mmol (101 %). Der entstandene Niederschlag wurde abgefrittet und mit 20 ml THF gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 790 mg eines farbloses Pulvers, das sich ab 196°C zersetzt.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 13.2 H⁻ 0.05; Verhältnis Al : H⁻ ; 1 : 0.09

Tab. 3.21 ^{27}Al -und 7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$ mit 1 Mol

N-Methyl-ethanolamin, 3.15a, in THF bei 264 K (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}Al$	$^1J_{AlH}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	δ^7Li	$h(1/2)$
<u>3.17a</u>	68	-	breit	36	-2.73	23.4
<u>1</u>	96.9	qu 173	120	64		

250 K: δ^7Li -2.52 ($h(1/2)$ = 20 Hz), -2.82 ;

Die ^{13}C - und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.5, in Kapitel 3.5, zu entnehmen

Versuch 3.24: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-Methyl-ethanolamin, 3.16
(Molverhältnis 1 : 2)

Dem Versuch 3.2 entsprechend wurden umgesetzt: 676 mg (9.0 mmol) 3.16a, 8.5 ml THF, 7.2 ml einer 0.625 M Lösung von 1 in THF (4.5 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 17.72 mmol (98.5 %). Der beim Auftauen entstandene Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet. Man erhielt 744 mg 3.19a (36 %) als farbloses Pulver, das sich in organischen Lösungsmitteln nicht löste und ab 130°C zersetzte.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AlLiN}_2\text{O}_{2.5}$ (216.17)

ber. C 44.45 H 8.39 Al 12.48 H $\cdot$ 0.00 N 12.96

gef. C 32.56 H 7.22 Al 12.30 H $\cdot$ 0.01 N 12.79

^{27}Al - und ^7Li -NMR-spektroskopische Daten von 3.18a in THF bei 231 K:

$\delta^{27}\text{Al}$: 65.2 ppm $h(1/2) = 4650$ Hz, $\delta^7\text{Li}$: 2.38 ppm $h(1/2) = 75$ Hz

Versuch 3.25: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N-^tButyl-ethanolamin, 3.16b,
in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Es wurden entsprechend Versuch 3.2 umgesetzt: 810 mg (6.91 mmol) 3.16b, 6 ml THF, 6.8 ml einer 1.011 M Lösung von 1 in THF (6.91 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 14.3 mmol (103 %). Aus der Lösung fiel bei -78°C wenig farbloser Niederschlag aus, der beim Erwärmen in Lösung ging. Bei einem 10 fachen Ansatz fielen aus einer 1 M Lösung bei -30°C 5.97 g farblose Kristalle vom Schmp. $30 - 35^\circ\text{C}$ aus, die durch Abpipettieren der Mutterlauge und Waschen mit insgesamt 30 ml Pentan isoliert werden konnten.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 6.38 H $\cdot$ 0.19; Verhältnis Al : H $\cdot$ = 1.24 : 1

Tab. 3.22 ^{27}Al -und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 1 mit 1 Mol

N- t Butyl-ethanolamin, 3.15b, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.5	qu 171	140	- 2.97	5.3
<u>3.17b</u>	ca 100	-	3000		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 3.5, in Kapitel 3.5, zu entnehmen

Versuche zu Kapitel 4

Versuch 4.1: Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol Trimethylsilyl-
i-propylamin, 4.1a, in THF

Entsprechend Versuch 3.2 setzt man um: 1.838 g (14.0 mmol) 4.1c in 4 ml THF, 7.6 ml THF, 13.85 ml einer 1.010 M Lösung von 1 in THF. Entwickelte Menge H_2 : 13.92 mmol (99.7 %).

IR: ν_{AlH} : 1684 cm^{-1} , sehr breit

Tab. 4.5 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 1 Mol Trimethylsilyl-i-propylamin, 4.1c, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.2	qu 175	-	10	-3.13	2.7
<u>4.4c</u> , <u>4.5c</u>	104.4	q 171	130	90		

Die ^{13}C - und ^1H NMR-Daten sind der Tab. 4.3, in Kapitel 4.4, zu entnehmen

Versuch 4.2: Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 2 Mol Trimethylsilyl-
i-propylamin, 4.1c, in THF

Analog Versuch 3.2 wurden eingesetzt: 1.810 g (13.80 mmol) 4.1c in 4 ml THF, 4 ml THF, 6.82 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (6.90 mmol) in THF. Entwickelte H_2 Menge: 13.10 mmol (95 %). Aus einem 2.85-fachen Ansatz fielen nach Einengen auf eine 1.5 M Lösung in der Kälte farblose Kristalle aus. Diese wurden durch Abpipettieren der Mutterlauge und zweimaliges Waschen mit 5 ml kaltem Pentan isoliert.

Ausbeute: 4.21g (42 %)

Schmp.: ab 55°C entwich THF, bei 70°C-75°C geschmolzen

$C_{24}H_{58}AlLiN_2O_3Si_2$ (512.83)

ber. C 56.21 H 11.40 Al 5.26 N 5.46 H⁻ 0.39

gef. C 43.99 H 9.09 Al 5.15 N 5.00 H⁻ 0.41

IR: ν_{AlH} : 1720 cm^{-1} mit Schulter bei 1670 cm^{-1}

NMR-spektroskopische Daten sind der Tab. 4.3 in Kapitel 4.4 zu entnehmen

Versuch 4.3: Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$, 1, mit 1 Mol Diphenylamin, 4.1d, in THF

Man setzte dem Versuch 3.2 entsprechend um: 2.150 g (12.70 mmol) 4.2d in 6 ml THF, 6 ml THF, 12.6 ml einer 1.010 M Lösung von 1 in THF (12.70 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 13.13 mmol (104 %).

IR: ν_{AlH} : 1690 cm^{-1} mit Schulter bei etwa 1740 cm^{-1}

Tab. 4.6 ^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten der Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$, 1, mit 1 Mol Diphenylamin, 4.1d, in THF (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}Al$	$^1J_{AlH}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	δ^7Li	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.2	qu 175	90	40	- 3.31	2.7
<u>4.4d</u>	} 114.6	-	750	32		
<u>45d</u>				28		

Die ^{13}C - und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 4.4, in Kapitel 4.4, zu entnehmen

Versuch 4.4: Umsetzung von 1 Mol $LiAlH_4$, 1, mit 2 Mol Diphenylamin, 4.1d, in THF

Analog Versuch 3.2 wurden umgesetzt: 2.655 g (15.69 mmol) 4.1d in 5 ml THF, 5 ml THF, 7.80 ml einer 1.010 M Lösung von 1 in THF (7.84 mmol). Entwickelte Menge an H_2 : 15.68 mmol (100 %). Beim stufenweisen Einengen der

Lösung fielen auch in der Kälte keine Kristalle 4.5d aus. Zurück blieb ein zähflüssiges Öl.

IR: ν_{AlH} : 1735 cm^{-1} , 1765 cm^{-1} beide sehr breit

Die NMR-spektroskopische Daten sind der Tab. 4.4, in Kapitel 4.4, zu entnehmen.

Versuch 4.5: Umsetzung von 1 Mol LiAlH_4 , 1, mit 3 Mol Diphenylamin, 4.1d, in THF

6.352 g (37.53 mmol) 4.1d wurden in 30 ml THF gelöst. Bei -78°C gab man zu dieser Lösung 12.4 ml einer 1.010 M Lösung von 1 in THF und ließ auf RT auftauen, wobei die Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nachdem diese beendet war, wurde 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung fielen in der Kälte 3.60 g (35 %) farblose Kristalle 4.6d aus.

Smp.: ab 52°C entwich THF, ab 100°C Zersetzung unter Braunfärbung

$\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{AlLiN}_3\text{O}_4$ (828.02)

ber. C 75.43 H 7.67 H $\cdot$ 0.12 Al 3.26 N 5.07

gef. C 72.00 H 7.64 H $\cdot$ 0.14 Al 3.47 N 5.24

IR: ν_{AlH} : 1781 cm^{-1}

NMR-spektroskopische Daten sind der Tab. 4.4, in Kapitel 4.4, zu entnehmen

Versuche zu Kapitel 5

Versuch 5.1: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 5.1a, in THF (Molverhältnis 1:1)

Entsprechend Versuch 3.2 wurde eingesetzt: 793 mg (9.00 mmol) 5.1a, 17.0 ml THF, 14.4 ml einer 0.625 M Lösung von 1 (9.00 mmol) in THF. Entwickelte Menge H_2 : 18.3 mmol (102 %). Beim Auftauen auf RT beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen, der sich ab 280°C unter Braunfärbung zersetzt. Auswaage: 800 mg

Analyse des Niederschlags: gef. Al 12.55, H- 1.02; Verhältnis Al : H- ; 1 : 2.17

Tab. 5.7 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Lösung der Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N, N'-Dimethyl-ethylendiamin, 5.1a, in THF; Lösung nach Abtrennen des Unlöslichen

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$ in ppm	$^1\text{J}_{\text{AlH}}$ in Hz	$h(1/2)$ in Hz	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$ in ppm	$h(1/2)$ in Hz
<u>1</u>	99.4	qu 175	83	29	-2.80	11.5
<u>5.3a</u>	104.5	-	180	14	-1.43	ca 10
<u>5.5a</u>	115.1	-	350	14		
<u>5.4a</u>	128	-	-	22		
<u>5.2a</u>	138.1	-	400	21		

Das ^7Li -NMR-Signal bei -1.43 ppm hat eine Intensität von etwa 5 % dessen bei -2.80 ppm.

Versuch 5.2: Umsetzung LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Diisopropyl-ethylendiamin, 5.1b, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Durchführung analog Versuch 3.2: 2.165 g (15.00 mmol) 5.1b in 4 ml THF, 4 ml THF, 16.5 ml einer 0.908 M Lösung von 1 (15.00 mmol) in THF. Entwickelte Menge H_2 : 29.65 mmol (99.0 %). Nach Einengen auf etwa 15 ml fielen in der Kälte (-25°C) etwa 1.0 g farblose Kristalle vom Smp. -55 bis -50°C aus, die

NMR-spektroskopisch aus einem Gemisch von 1 und 5.3b bestehen.

Tab. 5.8 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von LiAlH_4 , 1 mit N, N'-Diisopropyl-ethylendiamin, 5.1b, in THF (1 : 1) (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	99.4	qu 175	90	50	-2.91	3.8
<u>5.3b</u>	114	-	1100	50		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1, in Kapitel 5.2.1, zu entnehmen.

Versuch 5.3: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Bis-((S)- α -methylbenzyl)-ethylendiamin, 5.1c, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Die Umsetzung erfolgte gemäß Versuch 3.2: 1.740 g (6.48 mmol) 5.1c in 2 ml THF, 4 ml THF, 6.40 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (6.48 mmol) in THF. Entwickelte Menge H_2 : 12.80 mmol (99.0 %).

Tab. 5.9 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N, N'-Bis-((S)- α -methylbenzyl)-ethylendiamin, 5.1c, in THF (1:1) (δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.3	qu 172	150	50	-2.95	10.3*
<u>5.3c</u>	110	-	breit	50		

*) Lösung leicht trüb

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1 in dem Kapitel 5.2.1 zu entnehmen.

Versuch 5.4: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Di- t -butyl-ethylendiamin, 5.1d, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Gemäß Versuch 3.2 wurden zur Reaktion gebracht: 1.165 g (6.76 mmol) 5.1d, 11.6 ml THF, 11.46 ml einer 0.590 M Lösung von 1 (6.76 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 16.00 mmol (116 %). Nach Einengen auf etwa 1/3 des ursprünglichen Volumens fielen bei -78°C 2.22 g (54 %) farblose Kristalle von

Lithium-N,N'-Di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydrido-aluminat 5.2d~~x5.5~~THF vom Schmp. -41°C bis -31°C aus.

$C_{32}H_{68}AlLiN_2O_{5.5}$ (602.83)

ber. Al 4.48 H 0.33

gef. Al 4.41 H 0.32

IR: ν_{AlH} : 1749 cm^{-1}

^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten von 5.2d in THF:

$\delta^{27}Al$: 114.8, $h(1/2) = 700$ Hz; δ^7Li : -2.71, $h(1/2) = 4.4$ Hz

Die ^{13}C und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1, Kapitel 5.2.1, zu entnehmen

Versuch 5.5: Umsetzung von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydridoaluminat, 5.2d, mit N,N'-Di-^tbutyl-ethylendiamin, 5.1d, in THF

Zur Umsetzung gemäß Versuch 3.2 gelangten: 28.0 ml einer 0.320 M Lösung von 5.2d (7.98 mmol) in THF, 2 ml THF, 1.310 g (8.00 mmol) N,N'-Di-^tbutyl-ethylendiamin, 5.1d. Entwickelte Menge H_2 nach 4 d: 7.99 mmol (100.0 %). Die Lösung wurde anschließend 8 d unter Rückfluß gehalten. In der Kälte (-25°C) fielen 700 mg (14 %) 5.3d~~x4~~THF vom Schmp. 95 - 96°C aus, die leicht THF abgeben.

$C_{34}H_{72}AlLiN_4O_{3.5}$ (626.90)

ber. C 65.14 H 11.58 N 8.94

gef. C 64.09 H 9.26 N 9.45

^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten von 5.3d

in THF: $\delta^{27}Al$: 98.0, $h(1/2) = 580$ Hz; δ^7Li : -3.35, $h(1/2) = 5.4$ Hz

Kristalle in C_6D_6 : $\delta^{27}Al$: 105.7, $h(1/2) = 1200$; δ^7Li : -1.50, $h(1/2) = 6.1$ Hz

Die ^{13}C - und 1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1, Kapitel 5.2.1, zu entnehmen

Versuch 5.6: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-ethyldiamin, 5.1e, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Entsprechend Versuch 3.2 wurden umgesetzt: 1.639 g (8.01 mmol) 5.1e in 4 ml THF, 5 ml THF, 7.80 ml einer 1.030 M Lösung von 1 (8.01 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 16.92 mmol (105 %).

Tab. 5.10 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der erhaltenen Reaktionslösung

(δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)						
Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.4	qu 171	100	50	-3.23	3.9
<u>5.3e</u>	121.2	-	1400	50		

Die ^{29}Si -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1, Kapitel 5.2.1, zu entnehmen.

Versuch 5.7: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Diphenyl-ethyldiamin, 5.1f, in THF (Molverhältnis 1 : 1)

Zur Reaktion nach Versuch 3.2 wurden gebracht: 1.565 g (7.37 mmol) 5.1f, 17.0 ml THF, 7.20 ml einer 1.030 M Lösung von 1 (7.37 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 14.48 mmol (98 %). Man erhielt eine farblose klare Lösung.

Tab. 5.11 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Reaktionslösung

(δ in ppm, $h(1/2)$ und J in Hz)						
Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$^1J_{\text{AlH}}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>1</u>	96.2	qu 176	-	ca. 10	-3.39	8.2
<u>5.2f</u> , <u>5.3f</u>	116.4	-	2500	ca. 90		

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.1, Kapitel 5.2.1, zu entnehmen.

Versuch 5.8: Darstellung von N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexan, 5.1g

In einem 2 l Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer wurden 31.47 g (275.3 mmol) 1,2-(R,R)-trans-Diaminocyclohexan (opt. Reinheit 100 %) und 120 ml (861 mmol) NEt_3 in 250 ml Hexan und 150 ml THF gelöst. Dazu tropfte man innerhalb von 2 h 100 ml (792 mmol) Me_3SiCl in 150 ml Hexan. Danach setzte man 200 ml Hexan zu und ließ die warme Lösung 2 d bei RT rühren. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit insgesamt 300 ml Hexan gewaschen und das LM bei Normaldruck abdestilliert. Bei 57°C und 0.15 Torr destillierten 64.5 g (90 %) 5.1g als farblose Flüssigkeit über.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2$ (258.56)

ber. C 55.75 H 11.70 N 10.83

gef. C 57.05 H 12.07 N 10.98

Die NMR-spektroskopische Daten sind der Tab. 5.2, Kapitel 5.2.2, zu entnehmen.

Versuch 5.9: Darstellung von N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(S,S)-trans-diaminocyclohexan, 5.1h

Entsprechend Versuch 5.8 setzte man ein: 23.00 g (201 mmol) 1,2-(S,S)-trans-diaminocyclohexan, 88 ml (630 mmol) NEt_3 , 73.1 ml (579 mmol) Me_3SiCl . Bei 58°C und 0.22 Torr gingen 46.3 (89 %) 5.1h als farblose Flüssigkeit über.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2$ (258.56)

ber. C 55.75 H 11.70 N 10.83

gef. C 56.37 H 11.92 N 11.23

Die NMR-spektroskopische Daten sind der Tab. 5.2, Kapitel 5.2.2, zu entnehmen.

Versuch 5.10: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit $\text{N,N}'$ -Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexan, 5.1g, in THF (1 : 1)

Analog Versuch 3.2 brachte man zur Reaktion: 1.712 g (6.62 mmol) 5.1g in 2 ml THF, 4 ml THF, 6.55 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (6.62 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 13.47 mmol (102 %). Nach Einengen der Lösung auf etwa 7 ml fielen nach etwa 3 Wochen 1.69g (50 %) 5.2g als farblose Kristalle vom Smp. 35 - 45°C aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlLiN}_2\text{O}_3\text{Si}_2$ (508.8)

ber. C 56.66 H 10.70 Al 5.30 H⁻ 0.40 N 5.51

gef. C 51.89 H 10.40 Al 5.25 H⁻ 0.38 N 5.19

IR: ν_{AlH} : 1693 cm^{-1} , mit Schultern bei 1620 und 1740 cm^{-1}

Die NMR-spektroskopischen Daten sind der Tab. 5.2, in Kapitel 5.2.2, zu entnehmen

Versuch 5.11: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit $\text{N,N}'$ -Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(S,S)-trans-diaminocyclohexan, 5.1h, in THF (1 : 1)

Zu 97.1 ml einer 0.941 M Lösung von 1 (91.34 mmol) in THF tropfte man bei -20°C 23.62 g (91.34 mmol) 5.1h, wobei sich der Wasserstoff entwickelte. Danach ließ man die klare Lösung auf RT auftauen. Ein Teil der Lösung wurde in mehreren Stufen eingengt, wobei eine zähe Flüssigkeit resultierte. Aus dieser Lösung fielen in der Kälte auch nach mehreren Wochen keine Kristalle aus.

IR: ν_{AlH} : 1690 cm^{-1} , mit Schultern bei 1620 und 1735 cm^{-1}

Die NMR-spektroskopischen Daten sind der Tab. 5.2, Kapitel 5.2.2, zu entnehmen

Versuch 5.12: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin, 5.1i, in THF (1 : 1)

Man setzte entsprechend Versuch 3.2 um: 2.710 g (10.57 mmol) 5.1i in 5 ml THF, 5 ml THF, 10.45 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (10.56 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 : 21.40 mmol (101 %). Nach Abziehen des LM in mehreren Stufen konnte 5.2i nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es blieb ein zähes Öl zurück, das bei -25°C erstarrte.

IR: ν_{AlH} : 1725 cm^{-1} , 1660 cm^{-1}

Die NMR-spektroskopischen Daten sind der Tab. 5.2, Kapitel 5.2.2, zu entnehmen

Versuch 5.13: Umsetzung von LiAlH_4 , 1, mit N,N'-Diisopropyl-o-phenylen-diamin, 5.1k, in THF (1 : 1)

5.001 g (25.99 mmol) 5.1k in 5 ml THF wurden bei -196°C eingefroren, Darauf fror man nacheinander 10 ml THF und 25.73 ml einer 1.010 M Lösung von 1 (25.99 mmol) in THF auf und ließ von -78°C auf RT auftauen. 24 ml dieser Lösung wurden auf 15 ml eingengt. Bei -78°C kristallisierten 4.03 g (51 %) Lithium-N,N'-diisopropyl-o-phenylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2k×4THF vom Smp. $38 - 45^\circ\text{C}$ aus.

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{AlLiN}_2\text{O}_4$ (514.66)

ber. C 65.35 H 10.18 Al 5.24 H⁻ 0.39 N 5.44

gef. C 62.58 H 10.09 Al 4.94 H⁻ 0.36 N 6.54

IR: ν_{AlH} : 1721 cm^{-1} , 1648 cm^{-1}

Die NMR-spektroskopischen Daten enthält die Tab. 5.2, Kapitel 5.2.2.

Versuch 5.14: Umsetzung von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2d, mit Methanol in THF (1 : 1)

20 ml (24.70 mmol) einer 1.235 M Lösung von 5.2d wurden bei -196°C eingefroren. Darauf kondensierte man nacheinander 2 ml THF und 1.00 ml 7 mmol) 5.4a. Das Gemisch ließ man unter Rühren von -50°C auf RT auftauen, wobei die H₂-Entwicklung bei -45°C einsetzte und nach etwa 3 h beendet war. Nach Einengen auf etwa 10 ml fielen in der Kälte (-25°C) wenig farblose Kristalle aus, die beim Erwärmen wieder in Lösung gingen.

IR: ν_{AlH} : 1758 cm⁻¹ leicht asymmetrische Bandenform

Tab. 5.12 ²⁷Al- und ⁷Li-NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.*	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
<u>5.2d</u>	110	2300	15	-296	6.4
<u>5.7a</u>			70		
<u>5.8a</u>	ca 100		15		

*) Diese Verhältnisse sind dem ¹³C-NMR-Spektrum entnommen worden

Die ¹³C- und ¹H-NMR-Daten finden sich in Tab. 5.3, Kapitel 5.3.

Versuch 5.15: Umsetzung von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2d, mit Ethanol in THF (1 : 1)

Durchführung wie Versuch 5.14: 20.0 ml (24.70 mmol) einer 1.235 M Lösung von 5.2d in THF, 2 ml THF, 1.44 ml (24.70 mmol) Ethanol. Nach Einengen auf etwa 10 ml fielen in der Kälte 3.98 g farblose Kristalle aus, die ab etwa 40°C THF abgaben und ab 48°C schmolzen.

Analyse der Kristalle:

gef. Al 6.27 H 0.17

Verhältnis Al : H; 1.36 : 1

IR: ν_{AlH} : 1758 cm^{-1}

Die NMR-Daten sind der Tab. 5.3, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.16: Umsetzung von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2d, mit ⁱPropanol in THF (1 : 1)

Wie in Versuch 5.14 beschrieben, kamen zur Reaktion: 20.0 ml (24.70 mmol) einer 1.235 M Lösung von 5.2d in THF, 2 ml THF, 1.89 ml (24.70 mmol) Isopropanol. Nach Einengen auf etwa 15 ml fielen in der Kälte 2.30 g (23 %) farblose Kristalle von 5.7c×2THF aus, die ab etwa 40°C THF abgaben und zwischen 50 und 58°C schmolzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{AlLiN}_2\text{O}_3$ (408.53)

ber. C 61.74 H 11.35 Al 6.60 H⁻ 0.24 N 6.86

gef. C 54.06 H 10.55 Al 6.55 H⁻ 0.22 N 7.15

IR: ν_{AlH} : 1758 cm^{-1}

Die NMR-Daten sind der Tab. 5.3, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.17: Umsetzung von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2d, mit ^tButanol in THF (1 : 1)

Umsetzung in Analogie zu Versuch 5.14: 20.0 ml (24.70 mmol) einer 1.235 M Lösung von 5.2d in THF, 2 ml THF, 1.83 g (24.70 mmol) ^tButanol in 2 ml THF. Nach Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte fielen in der Kälte 3.40 g (33 %) farblose Kristalle von Lithium-N,N'-di-^tbutyl-ethylendiamino-^tbutanolato-hydrido-aluminat, 5.7d×2THF aus, die zwischen 40 und 50°C schmolzen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{AlLiN}_2\text{O}_3$ (422.56)

ber. C 62.53 H 11.45 Al 6.39 H⁻ 0.24 N 6.63

gef. C 50.17 H 10.59 Al 6.20 H⁻ 0.23 N 6.93

IR: ν_{AlH} : 1759 cm⁻¹

Die NMR-Daten sind der Tab. 5.3, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.18: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2g, mit Ethanol in THF (1 : 1)

Die Durchführung der Reaktions folgt dem Versuch 5.14: 14.85 ml (11.50 mmol) einer 0.775 M Lösung von 5.2g in THF, 4 ml THF, 530 mg (11.50 mmol) Ethanol. Nach Einengen der Lösung auf etwa die Hälfte im Vakuum wird die Lösung in der Kälte zähflüssig.

IR: ν_{AlH} : 1773 cm⁻¹

Tab. 5.13 ²⁷Al- und ⁷Li-NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	h(1/2)	Integrat.-Verh.*	$\delta^7\text{Li}$	h(1/2)
<u>5.2g</u>	} 119	} 2250	15	-3.07	6.2
<u>5.7e</u>			70		
<u>5.8e</u>			15		

*) Diese Verhältnisse sind dem ¹³C-NMR-Spektrum entnommen

Die ²⁹Si-, ¹³C- und ¹H-NMR-Daten sind der Tab. 5.3, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.19: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2g, mit Isopropanol in THF (1 : 1)

Die Umsetzung erfolgte gemäß Versuch 3.2: 10.60 ml (8.23 mmol) einer 0.776 M Lösung von 5.2g in THF, 4 ml THF, 0.63 ml (8.23 mmol) Isopropanol. Entwickelte Menge H₂: 7.86 mmol (96 %). Nach Einengen der Lösung auf die

Hälfte fielen in der Kälte 2.36 g (58 %) farblose Kristalle Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-isopropanolato-hydrido-aluminat 5.7f aus, die zwischen 67 und 80°C schmolzen.

$C_{23}H_{52}AlLiN_2O_3Si_2$ (494.77)

ber. C 55.83 H 10.59 Al 5.45 H⁻ 0.20 N 5.66

gef. C 52.54 H 10.39 Al 5.07 H⁻ 0.21 N 5.89

IR: ν_{AlH} : 1774 cm⁻¹

Die NMR-Daten befinden sich in Tab 5.4, Kapitel 5.3

Versuch 5.20: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1.2-(S,S)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2h, mit ⁱPropanol in THF (1 : 1)

Zu 119.7 ml (89.60 mmol) einer 0.748 M Lösung von 5.2h in THF tropfte man bei -40°C langsam 6.86 ml (89.60 mmol) Isopropanol. Danach ließ man auf RT auftauen. Von 50 ml dieser Lösung entfernte man etwa die Hälfte des LM im Vakuum. In der Kälte fielen 10.50 g (60 %) farblose Kristalle von Lithium-N, N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-isopropanolato-hydrido-aluminat, 5.7i aus, bei denen ab 65°C THF entwich und die zwischen 78 und 80°C schmolzen.

$C_{23}H_{52}AlLiN_2O_3Si_2$ (494.77)

ber. C 55.83 H 10.59 Al 5.45 H⁻ 0.20 N 5.66

gef. C 47.87 H 9.90 Al 5.17 H⁻ 0.18 N 5.92

IR: ν_{AlH} : 1775 cm⁻¹

Die NMR-Daten sind dem Kapitel 5.3 zu entnehmen

Versuch 5.21: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2g, mit ^tButanol in THF (1 : 1)

Man brachte gemäß Versuch 3.2 zur Reaktion: 986 mg (13.30 mmol) ^tButanol in 8 ml THF, 4 ml THF, 20.20 ml einer 0.658 M Lösung von 5.2g (13.30 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H₂: 13.35 mmol (100 %). Nach Einengen auf etwa die Hälfte erhielt man eine viskose Flüssigkeit, aus der auch bei -25°C 5.7g nicht ausfiel.

IR: ν_{AlH} : 1775 cm⁻¹

Die NMR-Daten sind aus der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.22: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2g, mit Phenol in THF (1 : 1)

Wie in Versuch 3.2 setzte man ein: 1.252 g (13.30 mmol) Phenol in 8 ml THF, 4 ml THF, 20.20 ml einer 0.658 M Lösung von 5.2g (13.30 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H₂: 13.75 mmol (103 %). Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 ml fielen 3.92 g farblose Kristalle vom Smp. 45 - 50°C aus, die aus einem Gemisch von 5.7h und 5.8h bestanden.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 4.73, H 0.08; Verhältnis Al : H ; 2.13 : 1

IR: ν_{AlH} : 1790 cm⁻¹

Tab. 5.14 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.*	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>5.2g</u>	120	2240	15	-2.84	4.9
<u>5.7h</u>			70		
<u>5.8h</u>	ca 100		15		

*) Diese Verhältnisse sind dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen worden

Die ^{29}Si -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.23: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2i, mit Methanol in THF (1 : 1)

Entsprechend Versuch 5.14 wurden eingesetzt: 16.68 ml (12.50 mmol) einer 0.750 M Lösung von 5.2i in THF, 5.5 ml THF, 0.51 ml (12.50 mmol) Methanol. Nach dem Auftauen auf RT entstand wenig farbloser Niederschlag. Bei -25°C fielen dann aus der Reaktionslösung 990 mg farblose Kristalle vom Smp. 118 - 125°C aus, die aus einem Gemisch von 5.7k und 5.8k bestanden.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 5.03, H 0.23; Verhältnis Al : H ; 1.24 : 1

Tab. 5.15 ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}\text{Al}$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.*	$\delta^7\text{Li}$	$h(1/2)$
<u>5.2i</u>	116	2750	20	-3.23	13.9
<u>5.7k</u>			60		
<u>5.8k</u>			20		

*) Die Verhältnisse sind dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen worden

Die ^{29}Si -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.24: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2i, mit Ethanol in THF (1 : 1)

Wie in Versuch 5.14 kamen zur Reaktion: 16.68 ml (12.50 mmol) einer 0.750 M Lösung von 5.2i in THF, 5.3 ml THF, 0.73 ml (12.50 mmol) Ethanol. Nach abziehen von etwa 10 ml THF fielen bei 4°C 1.27g farblose Kristalle aus, die sich ab 75°C unter Braunfärbung zersetzten. NMR-spektroskopisch konnte man nachweisen, daß sie aus einem Gemisch von 5.7i und 5.8i bestanden.

Analyse des Niederschlages: gef. Al 5.14, H⁺ 0.06; Verhältnis Al : H ; 3.1 : 1

Tab. 5.16 ²⁷Al- und ⁷Li-NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, h(1/2) in Hz)

Verb.	δ ²⁷ Al	h(1/2)	Integrat.-Verh.*	δ ⁷ Li	h(1/2)
<u>5.2i</u>	110	3700	25	-3.27	6.4
<u>5.7i</u>			50		
<u>5.8i</u>			25		

*) Die Verhältnisse sind dem ¹³C-NMR-Spektrum entnommen

Die ²⁹Si-, ¹³C- und ¹H-NMR-Daten sind aus der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.25: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2i, mit Isopropanol in THF (1 : 1)

Man setzte entsprechend Versuch 5.14 um: 16.68 ml (12.50 mmol) einer 0.750 M Lösung von 5.2i in THF, 5.1 ml THF, 0.96 ml (12.50 mmol) Isopropanol. Bereits beim Auftauen fiel wenig farbloser Niederschlag aus. Nach Abziehen von etwa 10 ml THF im Vakuum fielen in der Kälte 1.30 g (34 %) farblose Kristalle von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamino-diisopropanolatoaluminat, 5.8m~~x~~3THF, aus, die sich ab 125°C zersetzen.

$C_{30}H_{60}AlLiN_2O_5Si_2$ (618.92)

ber. C 58.22 H 9.77 Al 4.36 H 0.00 N 4.53

gef. C 52.60 H 9.30 Al 4.46 H 0.02 N 5.54

Tab. 5.17 ^{27}Al - und 7Li -NMR-Daten der Reaktionslösung (δ in ppm, $h(1/2)$ in Hz)

Verb.	$\delta^{27}Al$	$h(1/2)$	Integrat.-Verh.*	δ^7Li	$h(1/2)$
<u>5.2i</u>	117	4000	25	-3.25	15
<u>5.7m</u>			50		
<u>5.8m</u>			25		

*) Diese Verhältnisse sind dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen worden

Die ^{29}Si -, ^{13}C - und 1H -NMR-Daten sind finden sich in Tab. 5.4, in Kapitel 5.3

Versuch 5.26: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamino-dihydrido-aluminat, 5.2i, mit t Butanol in THF (1 : 1)

Die Durchführung der Reaktion folgt der Beschreibung von Versuch 3.2: 1.059 g (14.29 mmol) t Butanol, 5 ml THF, 23.10 ml einer 0.619 M Lösung von 5.2g (14.29 mmol) in THF. Entwickelte Menge an H_2 innerhalb von 14 d: 12.94 mmol (91 %). Nach 36 h erwärmen auf 40°C entwickelten sich nochmals 0.14 mmol H_2 (1 %). Beim Einengen in mehreren Schritten erhielt man ein farbloses, viskoses Öl.

IR: ν_{AlH} : ca 1735 cm^{-1} sehr breit

Die NMR-Daten sind der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.27: Umsetzung von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-dihydrido-aluminat, 5.2g, mit Diethylamin in THF (1 : 1)

Die Umsetzung erfolgte gemäß Versuch 3.2: 10.0 ml (7.75 mmol) einer

0.775 M Lösung von 5.2g in THF, 4 ml THF, 0.80 ml (7.75 mmol) Diethylamin. Entwickelte Menge H_2 : 7.75 mmol (100 %). Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte fielen in der Kälte ($-25^\circ C$) 380 mg (8.5 %) farblose Kristalle von Lithium-N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-1,2-(R,R)-trans-diaminocyclohexyl-diethylamino-hydro-aluminat, 5.9x3THF aus, die zwischen 30 und $40^\circ C$ schmolzen.

$C_{28}H_{63}AlLiN_3O_3Si_2$ (579.93)

ber. C 57.99 H 10.95 N 7.25

gef. C 54.95 H 11.15 N 7.31

IR: ν_{AlH} : 1680 cm^{-1} sehr breit, 1750 cm^{-1}

Die NMR-Daten sind der Tab. 5.4, in Kapitel 5.3, zu entnehmen

Versuch 5.28: Stereoselektive Reduktionen mit den chiralen Alanaten 5.2g, 5.7f, 5.7g, 5.7i und 5.9 in THF

Allgemeine Arbeitsanleitung für die Reduktion der Ketone:

Die etwa 0.75 M Lösung des Reduktionsmittels in THF wurde auf $-78^\circ C$ gekühlt. Nach etwa 30 min bei dieser Temperatur tropfte man das Keton in THF (pro mmol Keton etwa 1 ml LM) innerhalb von etwa 2 h dazu. Nach dem Auftauen auf RT (über Nacht) hydrolisierte man zuerst mit 10 ml H_2O und anschließend säuerte man mit 2 n HCl an. Nach der Extraktion mit Ether (3 x 25 ml) erfolgte eine Kugelrohrdestillation bei Normaldruck.

a) Reduktion von Acetophenon:

Reduktion mit 5.2g: 14.3 mmol Red.-mittel, 12 mmol Keton, Ausbeute 1.43 g (97 %), Reinheit 95 %.

Tab. 5.18 Abhängigkeit der Ausbeute und der Reinheit an 1-Phenylethanol

von verschiedenen Reduktionsmitteln

	Reduktionsmittel			
	<u>5.7f</u>	<u>5.7g</u>	<u>5.7i</u>	<u>5.9</u>
eingestzte Menge Reduktionsmittel*	14.3	8.6	14.1	9.9
eingesetzte Menge Keton*	12.0	7.0	11.5	8.5
Ausbeute Alkohol	1.06 g (72 %)	0.60 g (70 %)	1.14 g (81 %)	0.76 g (74 %)
Reinheit	95 %	70 %	92 %	85 %

*) in mmol

b) Reduktion von Propiophenon:

Kristalle 5.7f in Toluol: 11 mmol Red.-mittel in 50 ml Toluol, 8.0 mmol Keton (Toluol vor dem Hydrolysieren im Vakuum entfernt), Ausbeute 0.81 g (74 %), Reinheit 87 %.

Tab. 5.19 Abhängigkeit der Ausbeute und der Reinheit an 1-Phenyl-1-propanol

von verschiedenen Reduktionsmitteln

	Reduktionsmittel			
	<u>5.7f</u>	<u>5.7g</u>	<u>5.7i</u>	<u>5.9</u>
eingestzte Menge Reduktionsmittel*	14.3	13.3	14.1	9.9
eingesetzte Menge Keton*	12.0	10.0	11.5	8.5
Ausbeute Alkohol	1.43 g (89 %)	0.95 g (70 %)	1.29 g (82 %)	0.86 g (74 %)
Reinheit	86 %	85 %	70 %	70 %

*) in mmol

c) Reduktion von 1-Phenylaceton:

Tab. 5.20 Abhängigkeit der Ausbeute und der Reinheit an 2-Phenyl-1-propanol
von verschiedenen Reduktionsmitteln

	Reduktionsmittel			
	<u>5.7f</u>	<u>5.7g</u>	<u>5.7i</u>	<u>5.9</u>
eingestzte Menge Reduktionsmittel*	10.8	8.6	14.1	9.9
eingesetzte Menge Keton*	9.0	7.0	11.5	8.5
Ausbeute Alkohol	0.94 g (77 %)	0.94 g (98 %)	1.30 g (83 %)	0.95 g (82 %)
Reinheit	89 %	72 %	87 %	70 %

*) in mmol

d) Reduktion von 2 Hexanon:

Reduktion mit 5.7f: 14.3 mmol Red.-mittel, 12 mmol Keton, Ausbeute 1.07 g (87 %), Reinheit 70 %.

Reduktion mit 5.5i: 14.1 mmol Red.-mittel, 11.5 mmol Keton, Ausbeute: 0.95 g (81 %), Reinheit 88 %.

Die Reinheit wurde aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelt. Neben geringen Mengen an Siloxanen (ca. 3 - 5 %) lag hauptsächlich das entsprechende nicht reduzierte Keton als Verunreinigung vor.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit berichtet über das Lösungsverhalten von Halogenalanen und Alanaten in etherischen Lösungsmitteln, das vor allem mit Multikern-NMR-Spektroskopie, insbesondere der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, untersucht wurde.

Halogenalane und Halogenalanate

Lösungen der Halogenalane $\text{AlH}_3\text{-nX}_n \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in THF sind durch die Gleichgewichte



gekennzeichnet. Die Polyether Monoglyme und Diglyme begünstigen zusätzlich eine Dissoziation in Ionen:



wobei solvatisierte Kationen in Lösung vorliegen. Dabei lassen sich nicht nur die auch in THF beobachteten Ionen AlCl_4^- und AlBr_4^- nachweisen, sondern auch die dazugehörigen hexakoordinierten Kationen $\text{AlX}_2(\text{L}_4)^+$ ($\text{L}=\text{O}$ aus dem Lösungsmittel). Für $\text{X} = \text{Br}$ sind das cis- und das trans-Isomere im ^{27}Al -NMR-Spektrum nachweisbar. Bedingt durch die rasch ansteigende Halbhöhenbreite der NMR-Signale, insbesondere bei unsymmetrisch substituierten

Verbindungen des Aluminiums, gelang es nicht bei Absenken der Meßtemperatur die Verschiebungen in der Gleichgewichtslage zu bestimmen.

Es ist bekannt, daß gemischte Tetrahalogenalanate $\text{AlX}_{4-n}\text{Y}_n^-$ nur im Gleichgewicht mit allen Gliedern dieser Reihe in Lösung vorliegen, d. h. es erfolgt Substituentenaustausch. Es wird nun gezeigt, daß dies auch für die Verbindungen des Typs $\text{LiAlH}_{4-n}\text{X}_n$ gilt. Die Austauschreaktion wird vom Halogenid X^- , dem Kation (Li^+ , Bu_4N^+) und dem Lösungsmittel beeinflusst. Im Fall von LiAlH_3Cl steht in THF und in Diglyme auch LiAlH_4 im Gleichgewicht. Bei LiAlH_3Br kann man LiAlH_4 nurmehr in Diglyme-Lösung nachweisen. Ersetzt man das Li^+ -Kation durch das $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Kation, so sind neben $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sowohl das Alanat $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_4$ als auch das Dihalogenalanat $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_2\text{X}_2$ im Gleichgewicht nachzuweisen. Die Austauschreaktionen sind dabei so gering, daß $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AlH}_4$ bereits bei RT im ^{27}Al -NMR-Spektrum eindeutig erkennbar wird. Veränderungen der Gleichgewichtslage lassen sich mit sinkender Temperatur kaum feststellen.

Alkoxyalanate

Lithiumalkoxyalanate dienen nicht nur als selektive Reduktionsmittel, insbesondere $\text{LiAlH}(\text{O}^i\text{Bu})_3$, sondern auch zur Erzeugung optisch aktiver Alkohole aus prochiralen Ketonen. In Lösung liegen nur die Verbindungen $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ und $\text{LiAl}(\text{OR})_4$ als definierte Spezies vor. Bei der Umsetzung von Dimethylaminoalkoholen $\text{R}'\text{OH}$ mit LiAlH_4 liegen in Lösung Gleichgewichte zwischen allen Alanaten der Reihe $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OR}')_n$ vor, wie die ^{27}Al -NMR-Spektren zu erkennen geben. Das Auftreten von mehreren Signalen im ^7Li -NMR-Spektrum belegt dafür, daß der normalerweise schnelle Austausch in der Koordinationssphäre des Litiums bei diesen komplexen Alanaten eingeschränkt ist, da das Li -Kation an den Aminostickstoff koordiniert. Dies dürfte mit ein Grund für die guten optischen Ausbeuten sein, die bei der Verwendung chiraler Aminoalkohole zur Modifizierung von LiAlH_4 erhalten werden. Umsetzungsprodukte 2-wertiger

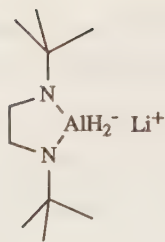
Amino-alkohole $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ etc. mit LiAlH_4 liegen in Lösung nicht einheitlich vor. Es bilden sich sehr leicht schwerlösliche Produkte, mutmaßlich polymere Alanate.

Aminoalanate

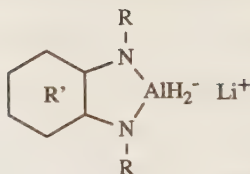
In der Diplomarbeit konnten Untersuchungen von E. C. Ashby bestätigt werden, daß die Umsetzung sekundärer Amine mit LiAlH_4 vom Raumanspruch der Aminogruppen bestimmt wird. In Lösung liegt in den meisten Fällen ein Gleichgewicht zwischen allen Spezies $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$ vor, soweit sich diese bilden können (z. B. $n=3$ für NEt_2). Es gelang nun, von einigen dieser Verbindungen die Struktur zu bestimmen.

So ist in der Verbindung $\text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4 \times 2\text{THF}$ sowohl das Li-Atom, als auch das Al-Atom tetraedrisch koordiniert. Um das Al scharen sich vier Me_2N -Gruppen, während das Li an zwei O-Atome und zwei N-Atome gebunden ist. Das solvatreie $\text{LiAlH}(\text{NEt}_2)_3$ ist linear, polymer aus $\text{LiN}_2\text{Al}(\text{H})\text{NLi}$ -Einheiten aufgebaut. Die Li- und Al-Tetraeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Die Verzerrung der Tetraeder hat zur Folge, daß die Li-Al-Li-Al-Kette gewinkelt ist.

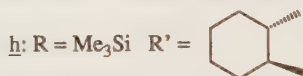
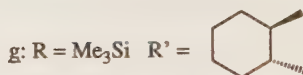
N,N' -Dialkyl-ethylendiamine reagieren mit LiAlH_4 unter H_2 -Entwicklung. Dabei ließ sich 5.2d isolieren. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten an den Aminostickstoffen erfolgt, wie bei den Dialkylaminoalanaten, ein Substituentenaustausch.



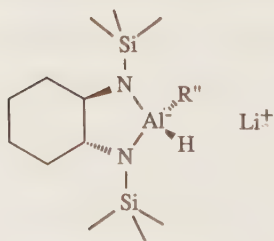
5.2d



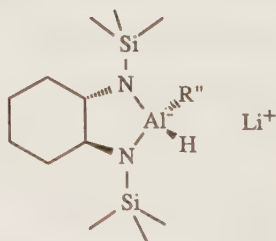
5.2



Schränkt man die Beweglichkeit um die C-C-Achse des Ethylendiamins ein, wie dies bei cyclischen Diaminen der Fall ist, so lassen sich die Verbindungen 5.2g - k isolieren. Aus 5.2g und 5.2h kann man mit $i\text{PrOH}$, $t\text{BuOH}$ und HNEt_2 stereoselektive Reduktionsmittel herstellen und isolieren. Ein Ligandenaustausch erfolgt in der NMR-Zeitskala nicht.



$R'' = O^i\text{Pr}, O^t\text{Bu}, \text{NEt}_2$



$R'' = O^i\text{Pr}$

Reduziert man mit diesen Alanaten prochirale Ketone, so übersteigen die ee-Werte der reduzierten Alkohole nur im Falle von (S)-1-Phenyl-2-propanol die 30 %-Marke.

Literaturverzeichnis

Einleitung

1. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
2. J. S. Pizey, Synthetic Reagents, Vol.1, Ellis Horwood Limited Chichester 1977.
3. a) F. Sato, H. Kodana, M. Sato, Chem. Lett. 789 (1978).
b) F. Sato, S. Sato, M. Sato, J. Organomet. Chem. 131, C26 (1977).
c) F. Sato, S. Sato, H. Kodana, M. Sato, J. Organomet. Chem. 142, 71 (1977).
4. F. Sato, Y. Mori, M. Sato, Chem. Lett. 833 (1978).
5. a) H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Amer. Chem. Soc. 78, 252 (1956).
b) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5377 (1958).
c) H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5372 (1958).
6. J. J. Dechter in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 29, S.352, Hrsgb. S. J. Lippard, J. Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, 1982.
7. J. W. Akitt in "Annual Reports on NMR-Spektroscopy", Vol. 5a, S. 465, Hrsgb. E. F. Mooney, Academic Press, London, New York, 1972.
8. J. J. Delpuech in "NMR of Newly Accessible Nuclei", Vol 2, S. 153, Academic Press, London, New York, 1983.
9. J. Mason, Multinuclear NMR, Plenum Press, New York, London, 1987.
10. a) E. C. Ashby, J. R. Sanders, P. Claudy, R. D. Schwartz, Inorg. Chem 12, 2860 (1973).
b) E. C. Ashby, J. Prather, J. Amer. Chem. Soc. 88, 729 (1966).
11. H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 36b, 31 (1981).
12. S. Heřmánek, J. Fusek, D. Kříž, B. Časenský, Z. Černý, Z. Naturforsch. 42b, 539 (1987).

- b) G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 1101 (1988).
14. a) J. W. ApSimon, R. P. Seguin, Tetrahedron 35, 2797 (1979).
b) J. W. ApSimon, T. Lee Collier, Tetrahedron 42 5157 (1986).
c) H. Haubenstock, Top. Stereochem. 14, 231 (1982).
d) E. R. Grandbois, S. I. Howard, J. D. Morrison in Asymmetric Synthesis, Vol. 2, Stereodifferentiating Addition Reaction, Part A, Hrsg. J. D. Morrison, Academic Press, New York, London 1983.
e) M. Nógrádi, Stereoselective Synthesis, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1986.
f) V. A. Pavlov, E. I. Klabunovsky, Yu. T. Struchkov, A. A. Voloboev, A. I. Yanovsky, J. Mol. Catal. 44, 217 (1988).
15. S. R. Landor, B. J. Miller A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. (C) 1822 (1966).
16. a) R. Noyori, Pure & Applied Chem 53, 2315 (1981).
b) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, J. Amer. Chem Soc. 106, 6709 (1984).

Kapitel 1

1. O. Stecher, E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 2003 (1942).
2. a) E. Wiberg, W. Gösele, Z. Naturforsch. 11b, 485 (1956).
b) E. Wiberg, R. Graf, M. Schmidt, R. Usón, Z. Naturforsch. 7b, 578 (1952).
c) R. Ehrlich, A. R. Young, B. M. Lichstein, D. D. Perry, Inorg. Chem. 2, 650 (1963).
d) W. Zeil, R. Dautel, W. Honsberg, Z. Elektrochem. 60, 1131 (1956).
e) E. G. Hoffmann, G. Schaumburg, Z. Elektrochem. 61, 1101 (1957).
3. a) J. Huet, J. Durand, Y. Infarnet, Org. Magn. Res. 8, 382 (1976).
b) H. Nöth, R. Rurländer, Inorg. Chem. 20, 1062 (1981).
4. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
5. H. C. Brown, N. M. Yoon, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1464 (1966).

6. E. Wiberg, M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 458 (1951).
7. D. L. Schmid, E. E. Flagg, Inorg. Chem. 6, 1263 (1967).
8. E. C. Ashby, J. Prather, J. Amer. Chem. Soc. 88, 729 (1966).
9. E. C. Ashby, J. R. Sanders, P. Claudy, R. D. Schwartz, Inorg. Chem. 6, 2860 (1973).
10. J. Moll, Diplomarbeit, Universität München, 1982.
11. H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 37b, 29 (1982).
12. a) H. Nöth, Z. Naturforsch. 35b, 119 (1980).
b) H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 36b, 31 (1981).
13. F. W. Wehrli, R. Hoerd, J. Magn. Res. 42, 334 (1981).
14. H. Haraguchi, S. Fujiwara, J. Phys. Chem. 73, 3467 (1969).
15. P. Seiberlich, Dissertation in Vorbereitung, Universität München.
16. R. G. Kidd, D. R. Truax, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6867 (1968).
17. a) Spende der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt.
b) Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, Band 13, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
18. Nähere Untersuchungen wurden von P. Seiberlich durchgeführt, die das Etherspaltprodukt isoliert hat und nachweisen konnte.
19. O. E. O'Reilly, J. Chem. Phys. 32, 1007 (1960).
20. E. H. Jones J. Chem. Soc. Dalton Trans., 567 (1972).

Kapitel 2

1. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
2. E. C. Ashby, J. Prather, J. Amer. Chem. Soc. 88, 729 (1966).
3. E. C. Ashby, J. R. Sanders, P. Claudy, R. D. Schwartz, Inorg. Chem. 12, 2860 (1973).
4. H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 36b, 31 (1981).
5. LiCl in THF, 0.25 M, $\delta^7\text{Li} = -2.24$ ppm, $h(1/2) = 1.5$ Hz

LiCl in Diglyme, 0.25 M, $\delta^7\text{Li} = -2.47$ ppm, $h(1/2) = 1.8$ Hz

6. S. Heřmánek, J. Fusek, O. Kříž, B. Časenský, Z. Černý, Z. Naturforsch. 42b, 539 (1987).
7. a) St. Böck, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 53 (1988).
b) G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 1101 (1988).
8. H. Nöth, R. Rurländer, Inorg. Chem. 20, 1062 (1981).
9. a) V. P. Tarasov, S. I. Bakum, V. I. Privalov, Y. A. Buslaev, Koord. Khim. 7, 674, (1981).
b) H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgangdt, Z. Naturforsch. 37b, 29 (1982).
10. LiBr in THF, 0.25 M, $\delta^7\text{Li} = -2.11$, $h1/2 = 2.4$ Hz
LiBr in Diglyme, 0.25 M, $\delta^7\text{Li} = -2.66$, $h1/2 = 1.7$ Hz
11. J. Derouault, P. Granger, M. T. Forel, Inorg. Chem. 16, 3214 (1977).
12. a) E. H. Jones, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 567 (1972).
b) R. G. Kidd, D. R. Truax, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6867 (1968).

Kapitel 3

1. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
2. a) H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Amer. Chem. Soc. 78 252 (1956).
b) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5377 (1958).
c) H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5372 (1958).
3. A. A. Bothner-By, J. Amer. Chem. Soc. 73, 846 (1951).
4. O. Červinka, Chimia 17, 332 (1959).
5. a) R. J. D. Evans, St. R. Landor, J. P. Regan, J. C. S. Perkin I 1974, 553.
b) Y. Minoura, H. Yamaguchi, J. Polym. Sci. Part A-1 6, 2013 (1968).
6. R. Noyori, Pure & Applied Chemistry 53, 2315 (1981).
7. O. Červinka, O. Belovsky, Coll. Czech. Chem. Commun. 32, 3897 (1967).
8. O. Červinka, Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 2403 (1965).
9. S. Heřmánek, J. Fusek, O. Kříž, B. Časenský, Z. Černý, Z. Naturforsch. 42b,

- 539 (1987).
10. H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 36b, 31 (1980).
 11. N. Cohen, R. J. Lopresti, Ch. Neukom, G. Saucy, J. Org. Chem. 45, 582 (1980).
 12. D. F. Shriver, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
 13. a) St. Böck, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 53(1988).
b) G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 1101 (1988).
 14. J. P. Vigneron, I. Jacquet, Tetrahedron 32, 939 (1976).
 15. I. Jacquet, J. P. Vigneron, Tetrahedron Letters 24, 2065 (1974).
 16. a) S. Terashima, N. Tanno, K. Koga, J. C. S. Chem. Comm. 1980, 1026.
b) M. Kawasaki, Y. Suzuki, S. Terashima, Chem. 1984, 239.
 17. R. S. Brinkmeyer, V. M. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8339 (1977).
 18. S. Yamaguchi, H. S. Mosher, A. Pohland, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9254 (1972).
 19. S. Yamaguchi, H. S. Mosher, J. Org. Chem 38, 1871 (1973).
 20. a) E. Wiberg, W. Gösele, Z. Naturforsch. 11b, 485 (1956).
b) E. Wiberg, H. Nöth, R. Usón, Z. Naturforsch. 11b, 485 (1956).
 21. H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. verbesserte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
 22. a) S. R. Landor, B. J. Miller, A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. (C). 1966, 1822.
b) S. R. Landor, B. J. Miller, A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. (C), 1967, 197.
c) S. R. Landor, B. J. Miller, J. P. Regan, A. R. Mitchell, J. C. S. Perkin I 1974, 557.
d) S. R. Landor, O. O. Sonola, A. R. Tatchell, J. C. S. Perkin I 1974, 1903.
 23. N. Bagett, P. Streblehill, J. C. S. Perk. I 1977, 1123.
 24. a) H. J. Schneider, R. Haller, Liebigs Ann. Chem. 743, 187 (1971).
b) R. Haller, H. J. Schneider, Chem. Ber. 106, 1312 (1973).
 25. E. D. Lund, P. E. Shaw, J. Org. Chem, 42, 2073 (1977).
 26. a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, J. Amer. Chem. Soc.

- 106, 6709 (1984).
- b) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, J. Amer. Chem. Soc. 106, 6717 (1984).
27. a) D. A. Seeley, J. McElwee, J. Org. Chem. 38, 1691 (1973).
b) V. Schurig, B. Koppenhofer, W. Burkle, Angew. Chem. 90, 993 (1978);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 937 (1978).
28. H. O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, ¹³CNMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart New York, 1984.
29. A. F. McKay, H. H. Brownell, J. Org. Chem. 15, 650 (1950).
30. J. D. Morrison, E. R. Granbois, S. I. Howard, G. R. Weisman, Tetrahedron Letters 22, 2619 (1981).
31. a) M. Schmidt, R. Amstutz, G. Crass, D. Seebach, Chem. Ber. 113, 1961 (1980).
b) D. Seebach, H. O. Kalinowsky, B. Bastani, G. Crass, Helv. Chim. Acta 60, 303 (1977).
32. C. Brevard, P. Granger, Handbook of High Resolution Multinuclear NMR, Wiley-Interscience Publication, New York, 1981.
33. J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Edition, J. Wiley & Sons, New York 1985, S. 230.
34. McManus, C. A. Larson, R. A. Hearn, Synth. Commun. 3, 177 (1977).
35. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

Kapitel 4

1. P. Rahm, Diplomarbeit, Universität München, 1986.
2. H. Jacobs, K. Jännichen, C. Hadenfeldt, R. Juza, Z. anorg. allg. Chemie 531, 125 (1985).
3. a) G. Glidewell, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc. A, 279 (1970).
b) J. K. Ruff, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2835 (1961).

4. a) G. M. McLaughlin, G. A. Sim, J. D. Smith, J. C. S. Dalton 1972, 2197.
b) A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, Acta Crystallogr. B 33, 3574 (1977).
5. a) T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, Acta Cryst. B 28, 1619 (1972).
b) G. DelPino, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, J. Organomet. Chem. 137, 281 (1977).
6. G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. A, 2279 (1969).
7. a) R. A. Bartlett, H. V. Rasika, H. Hope, B. C. Murray, M. M. Olmstead, Ph. P. Power, J. Amer. Chem. Soc. 108, 692 (1986).
b) R. Amstutz, F. D. Dunitz, D. Seebach, Angew. Chem. 93, 487 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. 20, 465 (1981).
8. a) E. Wiberg, W. Gösele, Z. Naturforsch. 11b, 485 (1956).
b) E. Wiberg, H. Nöth, R. Usón, Z. Naturforsch. 11b, 485 (1956).
9. H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 36b, 31 (1981).
10. a) G. Perego, M. Cesari, G. Del Piero, A. Balducci, E. Cernia, J. Organomet. Chem. 87, 33 (1975).
b) M. Cesari, G. Perego, G. Piero, M. Corbellini, A. Immirizi, J. Organomet. Chem. 87, 43 (1975).
11. S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, A. D. Jenkins, J. S. Nyathi, J. D. Smith, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 377.
12. A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, Z. Naturforsch. Teil B 33, 43 (1978).
13. a) G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, Angew. Chem. 98, 637 (1986), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 642 (1986).
b) D. Bau, W. Chegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, Angew. Chem. 97, 322 (1985), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 328 (1985).
c) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, J. Amer. Chem. Soc. 105, 302 (1983).
14. N. Sklar, B. Post, Inorg. Chem. 6, 669 (1967).
15. a) St. Böck, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 53 (1988).
b) G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 1101 (1988).
16. J. P. Kintzinger, H. Marsmann, Oxygen 17 and Silicon 29, Vol. 17 der Reihe

- NMR, Basic Principles and Progress, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag Berlin, 1981.
17. R. G. Beach, E. C. Ashby, Inorg. Chem. 10, 1888 (1971).
 18. A. E. Shirk, D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5901 (1973).
 19. H. O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart New York, 1984.
 20. Ch. J. Pouchert, Aldrich Library of NMR Spectra II. Edition, Vol. 1, 989 (1983).

Kapitel 5

1. a) St. Böck, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 53 (1988).
b) G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. Naturforsch. 43b, 1101 (1988).
2. R. Noyori, I. Tonimo, Y. Tanomoto, M. Nishizawa, J. Amer. Chem. Soc. 106, 6709 (1984).
3. R. Boon, J. Chem. Soc. 1947, 307.
4. D. F. Shriver, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
5. V. A. Pavlov, E. I. Klabunovskii, Yu. T. Struchkov, A. A. Voloboev, A. I. Yanovsky, J. Mol. Catal. 44, 217 (1988).
6. J. Yamashita, S. Taniyama, H. Hashimoto, K. Kitahara, H. Sato, Chem. Lett. 1984, 748.
7. P. Rahm, Diplomarbeit, Universität München, 1986.
8. F. Galsbøl, P. Steenbøl, B. S. Sørensen, Acta Chem. Scand. 26, 3606 (1972).
9. J. P. Kintzinger, H. Marsmann, Oxygen 17 and Silicon 29, Vol. 17 der Reihe NMR, Basic Principles and Progress, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag Berlin, 1981.
10. a) Ch. J. Pouchert, Aldrich Library of NMR Spectra II. Edition, Vol. 1/2, 1983.
b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der

organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. Auflage 1984.

11. a) R. Noyori, Pure & Applied Chemistry 53, 2315 (1981).
b) R. Noyori, I. Tomino, Y Tanimoto, M. Nishizawa, J. Amer. Chem. Soc. 106, 6717 (1984).
12. a) M. Asami, H. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 1869 (1978).
b) T. Mukaiyama, M Asami, J. Hanna, S. Kobayashi, Chem. Lett. 1977, 783.
13. M. Asami, T. Mukaiyama, Heterocycles, 12, 499 (1979).
14. a) S. Yamaguchi, H. S. Mosher, J. Org. Chem 38, 1871 (1973).
b) S. Yamaguchi, H. S. Mosher, A. Pohland, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9254 (1972).
15. R. S. Brinkmeyer, V. M. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8339 (1977).
16. a) J. P. Vigneron, I. Jacquet, Tetrahedron 32, 939 (1976).
b) I. Jacquet, J. P. Vigneron , Tetrahedron Letters 24, 2065 (1974).
17. N. Cohen, R. J. Lopresti, Ch. Neukom, G. Saucy, J. Org. Chem. 45, 582 (1980).
18. R. Huisgen, C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 31 (1956).
19. a) Chemikalielatalog 16 der Firma Fluka, 1988/89.
b) $[\alpha]_D^{21} = -47.03$ in Aceton, Kwart, D. P. Hoster, J. Org. Chem. 32, 1867 (1967).
20. R. M. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc. 105, 1115 (1914).
21. R. M. Pickard, J. Kenyon, Soc. 105, 830 (1914).

Experimenteller Teil

1. D. F. Shriver, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
2. H. C. Brown, N. M. Yoon, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1464 (1966).
3. C. Maignac, Ann. Chim. Phys. 39, 184 (1853).

4. H. Nöth, R. Staudigl, *Inorganic Synthesis* 22, 218 (1981), Wiley & Sons New York.
5. G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie* 2. Band S. 839, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
6. W. N. Nagai, S. Kanao, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 157 (1929).
7. H. Uota, T. Nakamura, *Chem. Abstr.* 47, 3880f (1953).
8. a) M. Schmidt, R. Amstutz, G. Crass, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 1691 (1980).
b) D. Seebach, H. Daum, *Chem. Ber.* 107, 1748 (1974).
9. R. Fesseden, J. S. Fesseden, *Chem. Rev.* 61, 361 (1961).
10. R. Boon, *J. Chem. Soc.* 1974 307.
11. L. Horner, K. H. Dickerhof, *Lieb. Ann. Chem.* 6, 1240 (1984).
12. R. West, M. Ishikawa, S. Murai, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 727 (1968).
13. L. Birkhofer, M. P. Kühltau, A. Ritter, *Chem Ber.* 93, 2810 (1960).
14. G. M. Bennet. *Soc.* 115, 577 (1919).
15. F. Galsbøl, P. Steenbøl, B. S. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* 26, 3606 (1972).
16. *Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex*, E. Merck, Darmstadt.
17. D. L. Schmid, E. E. Flagg, *Inorg. Chem.* 6, 1263 (1967).

Lebenslauf

Name: Peter Klaus Rahm
Geburtsdatum: 02. Mai 1958
Geburtsort: Wilhelmshaven
Familienstand: seit dem 26.08.1983 mit Brigitte Rahm, geb. Waschbichler, verheiratet

Schulausbildung:

Sept. 1965 - Juli 1969 Volksschule auf der Schanz in Ingolstadt
Sept. 1969 - Juli 1971 Christoph-Scheiner-Gymnasium in Ingolstadt
Sept. 1971 - Juli 1975 Freiherr von Ickstatt-Realschule in Ingolstadt
Nov. 1975 - Okt. 1977 Chemieschule Dr. Erwin Elhardt in München, mit dem Abschluß als staatlich geprüfter chemisch technischer Assistent
Sept. 1979 - Juni 1981 Berufsoberschule der Stadt Ingolstadt, mit dem Abschluß der fachgebundenen Hochschulreife

Studium:

Nov. 1981 - Dez. 1986 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
Mai 1984 Diplomvorprüfung
Feb. 1986 Diplomhauptprüfung
März 1986 - Dezember 1986 Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth über Aminoalanate in Ethern
Seit Januar 1987 Promotion unter gleicher Anleitung über den Zustand von Alanen und Alanaten in etherischen Lösungen

Berufstätigkeit:

Nov. 1977 - März 1979 Anstellung bei Dr. J. Schaub im Rahmen eines DFG-Programms über pränatale Diagnose angeborener Stoffwechselkrankheiten
Juni 1979 - Sept. 1979 Anstellung bei der Universität München auf dem Gebiet der pränatalen Diagnose
Seit Januar 1987 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München

